

Kalorimetrische Messungen
von
Kristallisations- und Schmelzvorgängen
an Polymeren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Philosophischen Fakultät
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
HORST MARTIN
aus
Ihringshausen

Marburg/Lahn 1963



1. Einleitung

Die Besonderheiten im physikalischen Verhalten, durch welche polymere Substanzen gekennzeichnet sind, zeigen sich auch im Temperaturgang der spezifischen Wärme. Bei Messungen der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur erfordern die auftretenden Umlagerungsprozesse Einstellzeiten, deren Werte sich mit der Temperatur um Größenordnungen ändern können. Der Meßwert der spezifischen Wärme hängt also von der Art der Durchführung der Messung ab, insbesondere davon, wie schnell die Temperatur während der Messung geändert worden ist.

Im Hinblick auf Zeiteffekte lassen sich grundsätzlich zwei Arten von Messungen der spezifischen Wärme unterscheiden:

Entweder wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in Punkt-für-Punkt-Messungen bestimmt (1, 2). Dabei werden an jedem Meßpunkt Wartezeiten eingeschaltet. Man versucht, bei jeder Temperatur so lange zu warten, bis sämtliche möglichen Umlagerungen in der Meßprobe beendet sind, d. h., bis ein konstanter c_p -Meßwert erreicht worden ist¹⁾.

Oder die Messungen der spezifischen Wärme werden kontinuierlich durchgeführt (3, 4, 5). Der Meßprobe wird laufend Wärme zu- oder abgeführt; man wartet bei keiner Temperatur, bis die möglichen Umlagerungen beendet sind¹⁾.

Die Informationen, welche beide Meßverfahren liefern, ergänzen sich: Aus Punkt-für-Punkt-Messungen sind eher Rückschlüsse auf erreichbare Gleichgewichtszustände mög-

lich. Mit stetigen oder dynamischen Messungen können dagegen besser die Abweichungen vom Gleichgewicht erfaßt werden.

Bekanntlich können die Kristallite eines reinen Polymeren bei verschiedenen Temperaturen schmelzen, je nachdem, unter welchen Bedingungen die Kristallisation stattfand. Weiterhin ist bekannt, daß diejenige Probe eines polymeren Materials die höchste Schmelztemperatur zeigt, welche äußerst langsam bei der höchstmöglichen Temperatur möglichst vollständig kristallisieren konnte.

Chiang und *Flory* (6) haben beim Aufheizen von linearem Polyäthylen, welches unter derart extremen Bedingungen²⁾ kristallisiert wurde, keinerlei Anzeichen von Umkristallisation³⁾ beobachtet. Zur kalorischen Untersuchung solcher Proben wäre daher eine Punkt-für-Punkt-Messung – etwa im adiabatischen Kalorimeter (2) – gut geeignet.

Im Falle des üblichen, zeitlich und hinsichtlich der Temperaturbehandlung weniger aufwendigen Kristallisierens von Polymeren erhält man Proben, bei denen man während der Aufheizung eine Umkristallisation kaum vermeiden kann.

Zur Untersuchung von Schmelzvorgängen, bei denen gleichzeitig Umkristallisation auftritt, ist die dynamische Kalorimetrie geeigneter. Bei diesen dynamischen c_p -Messungen kann ja die Temperatur einer Probe in vorgeschriebener Weise geändert werden. Man hat deshalb die Möglichkeit, Umkristallisationen reproduzierbar zu gestalten und eventuell – bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten – sogar zu verhindern.

¹⁾ Die bekannten c_p -Messungen an Polymeren lassen sich nicht immer streng nach diesen Gesichtspunkten einordnen. Wir geben die Grenzfälle an.

²⁾ 30 Tage bei 131 °C gelagert, danach innerhalb von mehreren Tagen bis Raumtemperatur abgekühlt.

³⁾ D. h. Umlagerungen in kristallinen Bereichen.

Durch verschieden rasch – oder auch unvollständig – ablaufende Kristallisationsvorgänge wird der Ablauf des nachfolgenden Schmelzens ebenfalls beeinflusst. Deshalb lassen sich durch dynamische kalorimetrische Messungen Untersuchungen der Kristallisationskinetik durchführen.

In den meisten Untersuchungen an kristallinen Polymeren wird der Schwerpunkt der Messungen *entweder* auf die Beobachtung des Schmelzvorgangs *oder* auf die Beobachtung des Kristallisationsvorgangs gelegt. Wir haben uns dagegen gefragt, ob man unter vergleichbaren Bedingungen zunächst den Kristallisationsvorgang und dann den Schmelzvorgang beobachten kann. Wir haben deshalb in den folgenden Messungen mit einem dynamischen c_p -Kalorimeter bei verschiedenen Polymeren sowohl den *Kristallisationsablauf* als auch anschließend den *Schmelzablauf* in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit verfolgt.

2. Experimentelles

2.1 Meßprinzip des Kalorimeters

Aufbau und Wirkungsweise unserer zur dynamischen Messung spezifischer Wärmen und Umwandlungswärmen verwendeten Apparatur wurden in einer vorhergehenden Arbeit behandelt (5). Zur Übersicht sei hier nochmals das Meßprinzip erläutert.

Die Meßvorschrift und Definitionsgleichung der spezifischen Wärme lautet:

$$c_p(T) = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad [1']$$

Q ist die zugeführte Wärme. T gibt die jeweilige Proben-temperatur an. m ist die Masse der Probe.

Wir benutzen ein stetiges Meßverfahren, dann sind Q und T Funktionen der Zeit t . Nach der Kettenregel gilt:

$$c_p(T) = \frac{dQ/dt}{dT/dt} \cdot \frac{1}{m} \quad [1a]$$

Die verwendete Meßanordnung muß grundsätzlich so aufgebaut sein, daß man zu jedem Zeitpunkt t die Proben-temperatur T und den Wärmestrom dQ/dt kennt.

Wenn man durch irgendeine Anordnung einen Wärmestrom dQ/dt vorgibt, bleiben in jedem Zeitpunkt der Messung Temperaturgradienten in der Meßprobe bestehen. Jedem Volumenteil im Inneren der Probe wird über andere Volumenteile Wärme zugeführt. Die Temperatur T ist deshalb eine mittlere Temperatur. Die durchschnittlichen Abweichungen von dieser mittleren Temperatur der Probe können als Maß dienen, wie exakt der wahre Gang der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur erfaßt werden kann: je kleiner die durchschnittlichen Temperaturdifferenzen innerhalb der Meßprobe sind, desto schärfer wird der tatsächliche Temperaturverlauf der spezifischen Wärme wiedergegeben⁴⁾.

⁴⁾ Die Numerierung der Gleichungen aus der vorhergehenden Arbeit (5) wurde beibehalten.

⁵⁾ Die maximale Temperaturdifferenz, bezogen auf eine mittlere Temperatur (Solltemperatur), welche bei der Messung in der Probe auftritt, kennzeichnet also das „Auflösungsvermögen“ der apparativen Anordnung.

Da Polymere im allgemeinen schlechte Wärmeleiter sind, ist es eine wichtige Frage, wie man in einer verwendeten Meßanordnung die Temperaturgradienten in der Probe klein halten kann. Wir haben bereits durch die Wahl einer günstigen Geometrie der Meßanordnung – d. h. auch der Probendimensionen – erreicht, daß die Temperaturdifferenzen hinreichend klein bleiben (5).

Bei der von uns verwendeten Meßanordnung befindet sich die Probe im Inneren eines kühl- und heizbaren Mantels. Meßprobe und Material sind *nur* durch einen hohen Wärmewiderstand miteinander verbunden (5). Bei Temperaturdifferenzen zwischen Mantel und Probe (z. B. wenn man die Temperatur des Mantels laufend ändert) fließt über den Wärmewiderstand von oder zur Probe ein Wärmestrom dQ/dt ; es gilt:

$$\frac{dQ}{dt} = E (T_M - T) \quad [2]$$

E wird durch die Geometrie der Anordnung gegeben und läßt sich durch Eichung bestimmen. T_M ist die jeweilige Manteltemperatur.

Wie in der vorausgehenden Arbeit ausführlich dargestellt wurde (5), ist es von Vorteil, bei c_p -Messungen die Temperaturänderung des Mantels zeitlich linear vorzunehmen:

$$\frac{dT_M}{dt} = a = \text{const.} \quad [4]$$

Für die Proben-temperatur gilt, wenn dT_M addiert und subtrahiert wird:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT_M}{dt} - \frac{d(T_M - T)}{dt}$$

Durch Zusammenfassung findet man aus den angegebenen Gleichungen die Grundgleichung des Meßverfahrens:

$$c(T) = \frac{E}{m} \frac{T_M - T}{a - \frac{d(T_M - T)}{dt}} \quad [3a]$$

Durch Wahl einer günstigen geometrischen Anordnung und kleiner Probendimensionen wurde ferner erreicht, daß sich die Temperatur der Probe mit der Manteltemperatur annähernd zeitlich linear ändert. Das bringt einmal Vorteile, wenn man Zeiteffekte analysieren will. Zum anderen kann man in den meisten Fällen die Auswertung und c_p -Bestimmung mit der folgenden Näherung vornehmen (5):

$$c(T) = \frac{E}{m a} (T_M - T) \quad [3b]$$

Wie weit diese Näherung verwendet werden kann, wurde inzwischen in einer theoretischen Untersuchung des Meßverfahrens von Adam und Müller (7) analysiert.

2.2 Apparatur und Durchführung der Messungen

Aus versuchstechnischen Gründen erwies es sich als vorteilhaft, das beschriebene Verfahren zur Differenzmethode zu erweitern (5). Am Prinzip ändert sich damit nichts (5). Abb. 1a zeigt einen Schnitt durch das verwendete Kalorimeter. In der mittleren Bohrung des Kupferzylinders befinden sich also zwei gleiche Meßröhrchen, die durch Isolierstücke in ihrer Lage gehalten werden. Dadurch ist eine reproduzierbare geometrische Anordnung gegeben. Die Meßröhrchen sind aus Gold, um Oxydation auszuschalten, ihre Oberflächen sind poliert, um den Wärmeübergang durch Strahlung klein zu halten (5). Der Kupferzylinder stellt den Mantel dar, der wahlweise gekühlt oder geheizt werden kann.

Der prinzipielle Ablauf einer Messung ist in der vorhergehenden Arbeit ausführlich beschrieben worden (5). Zu den hier durchgeführten Messungen wurde die jeweils untersuchte Substanz in ein Glas- oder Kupferröhrchen gefüllt. Wenn Oxydation der Substanz ausgeschaltet werden mußte, wurde das Probenröhrchen noch luftdicht abgeschlossen. Dann kam dieses Probenröhrchen in eines der beiden Meßröhrchen. Im anderen Meßröhrchen befand sich jeweils ein gleiches Probenröhrchen mit einer Vergleichssubstanz. Die Vergleichssubstanz bestand aus einer bestimmten Menge Silberdraht, dessen Wasserwert in dem Temperaturbereich, in welchem die Messungen durchgeführt wurden, nur schwach temperaturabhängig ist; diese Temperaturabhängigkeit wird in der Eichung berücksichtigt. Durch Verwendung einer solchen Vergleichsprobe mit einem weitgehend konstanten Wasserwert, etwa gleich dem der Meßprobe, wird erreicht, daß sich die durch die Regelung bedingten etwaigen Temperaturschwankungen des Mantels auf beide Meßröhrchen in gleicher Weise auswirken, die registrierte Temperaturdifferenz zwischen den Meßröhrchen also nicht beeinflussen (5). Das ist einer der Vorteile, den die Differenzmethode bietet.

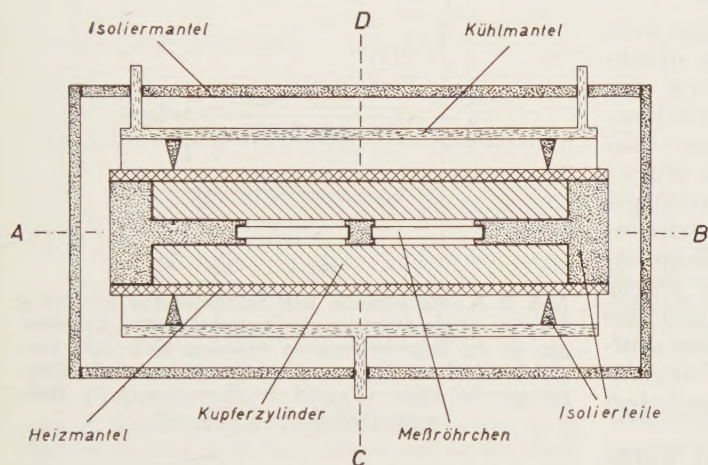


Abb. 1a. Prinzipskizze des Aufbaues des Kalorimeters

Wir bestimmen bei unseren Messungen die Temperatur T_M des Mantels und die Temperaturdifferenz ($T_2 - T_1$) zwischen den Meßröhrchen (als Thermospannungen). Wenn nun die Temperatur des Mantels zeitlich linear geändert wird, ist – nach einem bestimmten Einlaufvorgang – die Thermospannung U_{Th} zwischen den Meßröhrchen in der beschriebenen Näherung der spezifischen Wärme proportional (5).

$$U_{Th} \sim c_p + \text{const.}$$

Ein großer Teil der Messungen wird im weiteren direkt als derartige Thermogramme wiedergegeben (3, 5). Nun sind nach Definition spezifische Wärme und Umwandlungswärmen positive Größen, gleichgültig, ob diese bei Aufheizung oder Abkühlung ermittelt werden. In den Registrierungen jedoch unterscheiden sich die Thermospannungen bei Aufheizung und Abkühlung im Vorzeichen. Viele Ergebnisse ließen sich übersichtlicher diskutieren, wenn dieser Unterschied im Vorzeichen in der Darstellung beibehalten wird. Wie in den Thermogrammen unterscheiden wir also Kristallisations- und Schmelzwärmen durch das Vorzeichen.

Wenn die Temperatur des Kalorimeters einige Zeit konstant gehalten wird und keine Umwandlungen mehr in der Meßprobe ablaufen, sollte keine Temperatur-

differenz zwischen den Meßröhrchen bestehen (5) ($U_{Th} = 0$). In dieser Weise wird – durch Konstanthalten der Temperatur des Kalorimeters – am Anfang und Schluß jedes Versuchs der Nullpunkt der Thermospannungsmessung bestimmt. Für verschiedene Temperaturen des Mantels kann jedoch der Nullpunkt verschieden liegen, d. h. in der Messung kann ein Nullpunktsgang auftreten (5). In den Darstellungen wurde dieser apparativ bedingte Gang des Nullpunktes, der aus Leermessungen bekannt ist, eliminiert.

Die Messungen, bei denen die Aufheiz- und Abkühlkurven miteinander verglichen werden sollen, wurden über einer gemeinsamen Temperatur- und Zeitachse aufgetragen. Bei anderen Versuchen, mit komplizierterer Behandlung der Proben, wurde der „Temperaturweg“, d. h. die Temperatur des Mantels in Abhängigkeit von der Zeit, in einem gesonderten Diagramm zusätzlich angegeben.

In den Versuchen, bei welchen jeweils an derselben Probe eine Abkühl- und Aufheizmessung durchgeführt wurde, haben wir die Meßgeschwindigkeit beider Versuche gleich groß gewählt. Wenn die spezifische Wärme einer Probe bei Abkühlung und Aufheizung gleich groß ist, sind somit auch die registrierten Thermospannungen U_{Th} in den beiden Messungen bis auf das Vorzeichen einander gleich. Das konnte in Leermessungen bestätigt werden ($\pm 2\%$). Wenn also unterschiedliche „Nullpunktabstände“ in solchen Abkühl- und Aufheizkurven auftreten, beruhen diese auf realen Unterschieden in der spezifischen Wärme.

Durch Eichung mit einer Substanz von bekannter spezifischer Wärme (reinstem Silber) wurde für einige Beispiele unter Verwendung der Näherungsgleichung [3b] aus den Meßkurven die spezifische Wärme ermittelt. Der Fehler, der durch Anwendung der Näherungsgleichung entsteht, hängt davon ab, wie stark sich die spezifische Wärme mit der Temperatur ändert (5, 7). Eine Abschätzung (7) ergab, daß dieser Fehler bei unseren Messungen in Bereichen, in denen keine nennenswerten c_p -Änderungen stattfinden, kleiner als 1% bleibt. Dagegen kann in den Temperaturbereichen, in denen die spezifische Wärme beträchtlich ansteigt (Schmelzbereich), dieselbe um maximal 10% zu niedrig, in Temperaturbereichen, in denen die spezifische Wärme beträchtlich abfällt (Schmelzende), um maximal 10% zu hoch bestimmt sein. Beim Vergleich analoger c_p -Kurven und bei Bestimmung von Enthalpiedifferenzen spielt dieser Fehler jedoch keine Rolle. Wir haben deshalb in dieser Arbeit auf eine genauere c_p -Bestimmung verzichtet. Der Meßfehler bleibt in allen Versuchen unter $\pm 2\%$.

Ein Teil der Messungen isothermer Kristallisationswärmen wurde gegenüber den anderen Messungen mit etwa 5fach höherer Empfindlichkeit vorgenommen. Für die aus diesen Messungen ermittelten Enthalpiedifferenzen blieb der maximale Fehler unter $\pm 1\%$.

Die zu den Messungen erforderlichen Substanzmengen sind relativ klein (5). Sie lagen bei den in dieser Arbeit angegebenen Versuchen zwischen 100 und 800 mg, je nach der Größenordnung der zu untersuchenden Effekte.

Die Temperaturdifferenz, welche bei der Messung zwischen Mantel und Probenröhrchen auftritt, hängt von der Meßgeschwindigkeit (Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit des Mantels) ab. Diese Temperaturdifferenz bleibt bei der höchsten hier verwendeten Meß-

geschwindigkeit (etwa $1^\circ\text{C}/2\text{ min}$) kleiner als 1°C (5)⁶).

Die maximale Temperaturdifferenz in der Meßprobe, durch welche das Auflösungsvermögen bestimmt wird, ist ebenfalls von der Meßgeschwindigkeit abhängig und beträgt etwa $1/5$ der Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Probe.

Die Leistungsfähigkeit der Methode ist sehr deutlich an einer Untersuchung der Umwandlung: kristallin-flüssig zu flüssig beim *p-p'*-Azoxyanisol erkennbar²⁴). Eine detaillierte Fehlerdarstellung wurde bei der Beschreibung (5) der Apparatur gegeben. Deshalb sei hier darauf verzichtet.

3. Kristallisieren und Schmelzen bei zeitlich linearer Temperaturänderung

3.1 Vergleich der Kristallisations- und Schmelzkurven

3.1.1 Unterschiede im Kristallisations- und Schmelzverhalten bei verschiedenen Polymeren

Die zunächst beschriebenen Versuche wurden sämtlich in der gleichen Weise durchgeführt: Jede Messung begann von der Schmelze aus abkühlend, bis die Kristallisation im wesentlichen beendet war. Anschließend wurde der Versuch, ohne Wartezeit, aufheizend fortgesetzt. Wie bereits gesagt, unterscheiden sich in den Registrierungen Kristallisationswärmen und Schmelzwärmen durch das Vorzeichen. Das jeweils gemessene Kristallisationsminimum und das Schmelzmaximum der anschließenden Aufheizmessung sollen nun hinsichtlich Temperaturlage und „Form“ miteinander verglichen werden.

Im ersten Versuch, den Abb. 1 zeigt, wurde lineares Polyäthylen kristallisiert und geschmolzen. Die Kristallisationskurve und die Schmelzkurve sind sich in ihrer Form ähnlich. In ihrer Temperaturlage sind die Kristallisations- und Schmelzbereiche so gegeneinander verschoben, daß merkliches Schmelzen erst bei einer Temperatur einsetzt, die kurz oberhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns liegt. Die den Kristallisations- bzw. Schmelzwärmen proportionalen Flächen unter dem Kristallisationsminimum bzw. dem Schmelzmaximum sind im Rahmen der Meßgenauigkeit einander gleich ($\pm 5\%$).

Der größere Fehler (5% gegenüber 2% für c_p) entsteht bei der Integration dadurch, daß die Extrapolation zum Kristallisationsende bzw. zum Schmelzbeginn unsicher bleibt, denn auch bei tieferen Temperaturen findet noch ein geringes Kristallisieren und Schmelzen statt.

Auch im folgenden Versuch (Abb. 2) am Terylen beginnt stärkeres Schmelzen erst bei

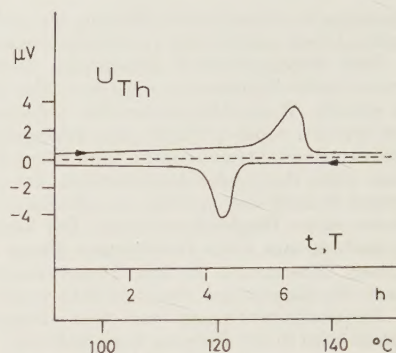


Abb. 1. Kristallisations- und Schmelzkurve von 100 mg linearem Polyäthylen (Marlex 50). Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{const.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) bzw. die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit⁸): $1^\circ\text{C}/8\text{ min}$. [Wie auch in den folgenden Versuchen, wurde zuerst die Abkühlung (untere Kurve) und danach die Aufheizmessung durchgeführt.]

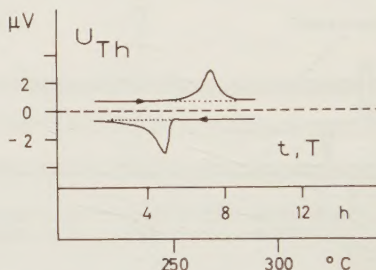


Abb. 2. Kristallisations- und Schmelzkurve von 0,6 g Terylen (Poly-äthylenglykol-terephthalat). Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{const.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/6\text{ min}$

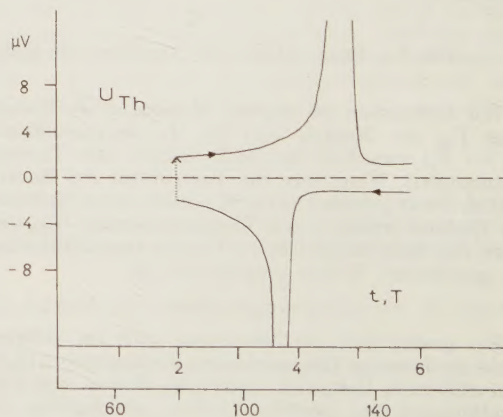


Abb. 3. Kristallisations- und Schmelzkurve von 0,5 g nach dem Ziegler-Verfahren hergestellten Polyäthylen. Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{const.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/3\text{ min}$

⁶) Kurzzeitig, bei scharfen Umwandlungen und großen Umwandlungswärmen, kann dieser Wert überschritten werden (5, 7).

⁷) Wegen der Linearität zwischen Manteltemperatur und Zeit kann man die Abszisse sowohl als Zeit- als auch als Temperaturskala beschriften.

⁸) Abkühl- bzw. Aufheizgeschwindigkeit des Mantels.

einer Temperatur, die kurz oberhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns liegt. Ein Vergleich dieser Messung mit der ersten zeigt, daß die beiden Schmelzkurven in ihrer Form verschieden sind: Im Unterschied zur ersten Messung tritt hier am Schmelzende eine flachere Neigung auf.

Der Versuch auf Abb. 3 wurde an einem nach dem Ziegler-Verfahren (8) hergestellten Polyäthylen durchgeführt; der auf Abb. 4 angegebene Versuch an 6-Nylon. Diese Messungen, bei welchen die Meßgeschwindigkeiten im Vergleich zu den vorher beschriebenen Versuchen höher gewählt wurden, bestätigen erneut, daß stärkeres Schmelzen erst oberhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns einsetzt⁹⁾.

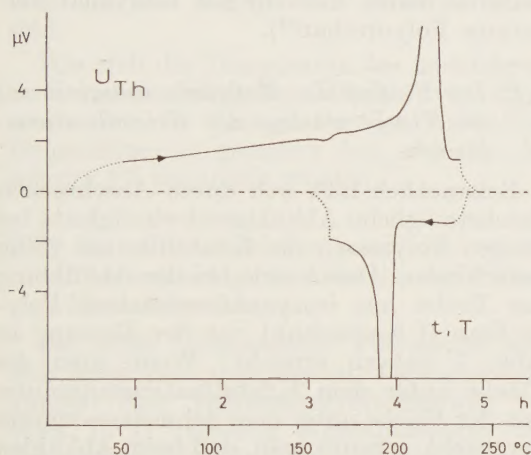


Abb. 4. Kristallisations- und Schmelzkurve von 0,5 g Polycaprolactam (6-Nylon). Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/2 \text{ min.}$ (Die Einlaufvorgänge sind punktiert eingezeichnet. Eine weitere Besprechung des Versuchs erfolgt im Abschnitt 4.1)

In allen bisher angegebenen Versuchen kann also nur ein geringes Schmelzen unterhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns beobachtet werden. Nun ist jedoch bekannt, daß Polymere in einem weiten Bereich unterhalb dieser Temperatur schmelzen können. Auch unter den hier verwendeten Abkühlbedingungen können verschiedene Substanzen so kristallisieren, daß ein großer Anteil von Kristallbereichen bereits bei tieferen Temperaturen schmilzt.

Verzweigtes Polyäthylen hat bekanntlich einen besonders breiten Schmelzbereich (9 bis 12). Die Abb. 5 zeigt einen Kristallisations- und Schmelzversuch an verzweigtem Poly-

äthylen. Die Schmelzkurve in dieser Messung unterscheidet sich in ihrer Form von den Schmelzkurven der ersten beiden Abbildungen. Hier lassen sich sowohl in der Kristallisationskurve als auch in der Schmelzkurve jeweils zwei Temperaturbereiche unterscheiden, die durch einen „Knickpunkt“ voneinander getrennt sind. In der Schmelzkurve fällt dieser Knickpunkt etwa mit der Temperatur des vorherigen Kristallisationsbeginns zusammen. Von dieser Temperatur an findet also auch beim verzweigten Polyäthylen stärkeres Schmelzen statt. Die Kristallisations- und Schmelzbereiche oberhalb der Knickpunkte sind somit in gleicher Weise in ihren Temperaturlagen gegeneinander verschoben, wie die Kristallisations- und

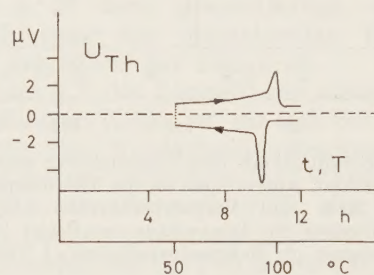


Abb. 5. Kristallisations- und Schmelzkurve von 0,24 g Hochdruckpolyäthylen (verzweigtes Polyäthylen). Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/6 \text{ min.}$

Schmelzbereiche der ersten vier Messungen gegeneinander verschoben sind.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß man diese Knickpunkte nur bei linearer Abkühlung und Aufheizung finden kann. Zum Beispiel wird der Knickpunkt in einer Punkt-für-Punkt-Messung durch Umkristallisation überdeckt¹⁰⁾. DTA-Messungen von Ke (12), in welchen die Substanzen unter ähnlichen Bedingungen wie hier untersucht wurden, lassen diesen Knickpunkt ebenfalls erkennen.

Beim Polyurethan kann durch die Vorbehandlung der Schmelze erreicht werden, daß bei linearer Abkühlung ein breiterer Schmelzbereich entsteht¹¹⁾. In Abb. 6 ist ein derartiger Kristallisations- und Schmelzversuch angegeben, bei welchem ein größerer Kristallanteil bei tieferen Temperaturen schmilzt. In dieser Messung zeigt Polyurethan im wesentlichen das gleiche Kristallisations- und Schmelzverhalten, wie es

¹⁰⁾ Wie sich die Umkristallisation auf die Schmelzkurven auswirkt, wird im Abschnitt 4 untersucht.

¹¹⁾ Dieses Verhalten wird im Abschnitt 3.21 näher untersucht.

⁹⁾ Die Messung in der Abb. 4 wird im Abschnitt 4.1 noch weiter besprochen.

bei verzweigtem Polyäthylen beobachtet wurde. Im Unterschied zu verzweigtem Polyäthylen treten die Knicke in den Kristallisations- und Schmelzkurven nicht scharf hervor.

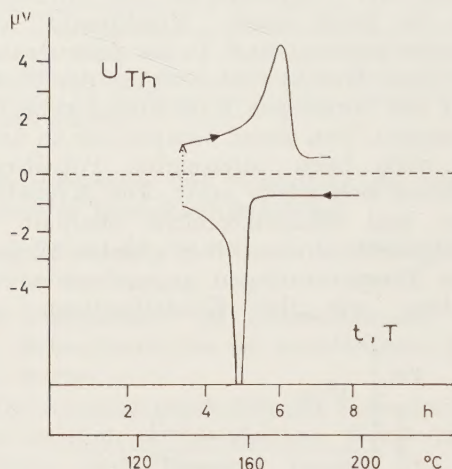


Abb. 6. Kristallisations- und Schmelzkurve von 0,79 g 4,6-Polyurethan. Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/4,5 \text{ min}$

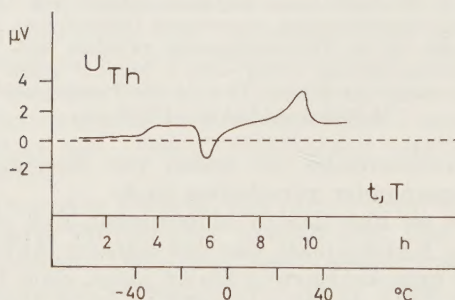


Abb. 7. Aufheizmessung an 0,5 g mit Isozyanat vernetztem Polyurethan (I-Kautschuk) mit Kristallisations- und Schmelzbereich. Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/4 \text{ min}$

Die Messungen der Abb. 5 und 6 lassen besonders deutlich erkennen, daß sich die Kristallisations- und Schmelzkurven nur bis zu einem gewissen Grade ähnlich sind: Man findet zwar in beiden Fällen im Vergleich zu den vorher angegebenen Messungen breitere Kristallisations- und Schmelzbereiche. Auch kann man in beiden Schmelzkurven die Knicke der Kristallisationskurven wiederfinden. Vergleicht man jedoch die Halbwertsbreiten der Kristallisationsminima und der Schmelzmaxima miteinander, so

stellt man fest, daß, betrachtet für Bereiche oberhalb der Knicke, die Kristallisationsminima schärfer als die Schmelzmaxima hervortreten.

Anschließend zeigen wir noch eine weitere Messung, bei welcher Kristallisations- und Schmelzbereich etwa die gleiche relative Temperaturlage zueinander haben, wie es in den bisherigen Versuchen beobachtet wurde. Diese in Abb. 7 dargestellte Messung wurde jedoch (aus apparativen Gründen) unter geänderten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Probe wurde aus dem geschmolzenen Zustand auf die Ausgangstemperatur zur Messung abgeschreckt. Kristallisation und Schmelzen erfolgte dann in einer einzigen Messung bei der Aufheizung. Als Versuchsmaterial diente hier ein mit Isozyanat vernetztes Polyurethan¹²⁾.

3.12 Der Einfluß der Meßgeschwindigkeit auf die Temperaturlage des Kristallisationsbereichs

Bekanntlich läßt sich durch Abschrecken (höchstmögliche Abkühlgeschwindigkeit) bei einigen Polymeren die Kristallisation völlig unterbinden. Dies wurde bei der Abkühlung der Probe aus isozyanatvernetztem Polyurethan (I-Kautschuk) vor der Messung in Abb. 7 nahezu erreicht: Wenn man die Fläche unter dem Kristallisationsminimum mit der Fläche unter dem Schmelzmaximum vergleicht, erkennt man, daß beim Abkühlen nur eine geringe Kristallisation eingetreten ist (höchstens 10%) (13). Das Kristallisationsminimum liegt in der Aufheizkurve von Abb. 7 bei -8°C . Die Temperatur, bei welcher die Kristallisation beendet ist und das Schmelzen beginnt, beträgt etwa 20°C . Wird nun die gleiche Probe zunächst aufgeschmolzen und anschließend bei 20 bis 22°C (Zimmertemperatur) gelagert, so tritt ebenfalls Kristallisation ein (vergleiche hierzu Abschnitt 4.3). Die Zeitkonstante¹³⁾ dieser Kristallisation hat jedoch die Größenordnung von einem Tag (13). Würde man also diesen I-Kautschuk mit nur $1^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ aus der Schmelze abkühlen, d. h. mit einer gegenüber den bisherigen Messungen wesentlich langsameren Abkühlgeschwindigkeit, so würde das Kristallisationsminimum zwischen 18 und 22°C liegen.

¹²⁾ Am gleichen Material wurden noch eine Reihe weiterer Versuche durchgeführt, die in den folgenden Teilen der Arbeit angegeben worden sind.

¹³⁾ D. h. die Zeit, nach welcher der e-te Teil des unter den gegebenen Bedingungen maximal möglichen Kristallisationsgrades erreicht worden ist.

Auf dem gleichen Wege konnte auch beim Polyurethan und beim linearen Polyäthylen festgestellt werden, in welcher Größenordnung sich die Temperatur des Kristallisationsminimums ändert, wenn die Abkühlgeschwindigkeit verlangsamt wird. Beim Polyurethan zeigt eine im Abschnitt 5.1 angegebene isotherme Messung, daß bei 171 °C die Kristallisation im wesentlichen nach 12 Stunden beendet ist. Wenn man also Polyurethan mit 1 °C/1000 min aus der Schmelze abkühlt, statt, wie in Messung Abb. 6, mit 1 °C/2 min, erhöht sich die Temperaturlage des Kristallisationsminimums etwa um 10 °C. Die isothermen Messungen im Abschnitt 5.2 an linearem Polyäthylen zeigen, daß bei diesem Stoff die Temperaturverschiebungen ebenfalls von der angegebenen Größenordnung sind.

Wie sich die Temperatur des nachfolgend bestimmten Schmelzmaximums verändert, wenn sich die Temperatur des Kristallisationsminimums geändert hat, soll im Abschnitt 3.3 behandelt werden.

3.13 Die Kristallitlängen und die relative Temperaturlage des Schmelz- und Kristallisationsbereichs

Bei allen untersuchten Polymeren zeigt sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine Temperaturverschiebung von etwa 10 °C zwischen Kristallisations- und Schmelzbereich. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, wie sich Kristallisations- und Schmelztemperatur eines polymeren Kristalls voneinander unterscheiden können:

Bekanntlich sind die kristallinen Bereiche in einer polymeren Probe in ihrer Größe verschieden. Nach Flory (14) wird die Schmelztemperatur T_M jedes einzelnen Kristallits durch seine Kristalllänge bestimmt. Diese Länge ξ wird als Zahl der Grundmoleküle angegeben, die in Kettenrichtung in den Kristall eingebaut sind. Die von Flory (14) errechnete quantitative Beziehung für diesen Zusammenhang lautet:

$$\xi = \frac{2 \sigma_e T_M^0}{\Delta H_u (T_M^0 - T_M)} \quad [1]$$

σ_e = Grenzflächenenthalpie (pro Mol Grundbausteine) zwischen Kettenmolekülen im Kristallinneren und Kettenmolekülen an den Stirnflächen der Kristalle. T_M^0 = der von Flory definierte Schmelzpunkt des unendlich langen Kristalls, ΔH_u = Umwandlungswärme pro Mol Grundbausteine.

Zur Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur müssen die Keime bekanntlich eine bestimmte Mindestgröße haben, um

weiterwachsen zu können¹⁴). Für Keime, die aus Bündeln polymerer Ketten bestehen, wurde die kritische Länge ξ^* folgenderweise errechnet (15–17):

$$\xi^* = \frac{4 \sigma_e T_M^0}{\Delta H_u (T_M^0 - T_c)} \quad [2]$$

T_c = Temperatur, bei welcher die kritischen (wachstumsfähigen) Keime die Länge ξ^* haben.

Ein Vergleich der Formeln [1] und [2] zeigt, daß sich die Kristallisations- und Schmelztemperaturen polymerer Kristalle unterscheiden können, wenn die Kristalllänge ξ allein die Schmelztemperatur bestimmt; d. h. es ist vorausgesetzt, daß der Einfluß der Grenzflächenenthalpie der Kristallseitenflächen auf die Schmelztemperatur vernachlässigt werden kann. Diese Vernachlässigung wäre z. B. dann gerechtfertigt, wenn der Durchmesser der entstehenden Kristallite groß gegenüber der Länge ist.

Wenn ξ_c^* die Länge¹⁵) der ersten wachstumsfähigen Keime ist, die sich bei der Temperatur des Kristallisationsbeginns T_c gebildet haben, schmelzen nach dieser Theorie oberhalb der Temperatur T_c alle Kristalle, deren Längen größer als $\xi_c^*/2$ sind.

Sollte sich nun bei Polymeren ein bestimmter Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Schmelztemperatur ergeben, so könnte man daraus schließen, daß alle Kristalle relativ zur kritischen Keimlänge in einem bestimmten Verhältnis wachsen.

3.14 Unterscheidbare Temperaturbereiche der Kristallisations- und der Schmelzkurven

Mehr oder weniger ausgeprägt lassen alle gezeigten Messungen sowohl in den Schmelzkurven als auch in den Kristallisationskurven zwei Temperaturbereiche erkennen. Unterhalb des Kristallisationsbeginns bzw. des Schmelzendes liegt bei allen Messungen ein relativ scharfer Kristallisations- bzw. Schmelzbereich. Nach tieferen Temperaturen zu schließt dagegen ein breiterer Kristallisations- bzw. Schmelzbereich an. (In den ersten vier Messungen kristallisiert und schmilzt in diesem tieferen Temperaturbereich nur ein geringer Bruchteil des gesamten kristallinen Anteils [kein Knick], in den folgenden beiden Messungen fand in diesem Bereich stärkeres Kristallisieren und Schmelzen statt [deut-

¹⁴) Vollmer und Weber (52) haben z. B. für niedermolekulare Kristalle gezeigt, daß sich in endlichen Zeiten aus einer Schmelze nur dann Kristalle bilden können, wenn die Temperatur der Schmelze unter der Schmelztemperatur der sich bildenden Kristalle liegt.

¹⁵) Diese Keimlänge ξ_c^* hängt von den Kristallisationsbedingungen, z. B. der Abkühlgeschwindigkeit, ab.

licher Knick].) Für die weiteren Betrachtungen sollen für die so unterschiedenen Bereiche die Bezeichnungen oberer und unterer Kristallisationsbereich sowie oberer und unterer Schmelzbereich verwendet werden¹⁶⁾.

Wie gezeigt¹⁷⁾, ist zur Keimbildung eine bestimmte Unterkühlung erforderlich (15–17). Deshalb wird jeder Kristall unter normalen Bedingungen erst bei einer Temperatur schmelzen, die größer als seine Bildungstemperatur ist. In den vorliegenden Messungen sind mit dem Abkühlen der Schmelze bei der Temperatur T_c die ersten wachstumsfähigen Keime entstanden. Solche Keime werden erst bei Temperaturen schmelzen, die oberhalb dieser Temperatur T_c liegen. Alle größeren Kristalle, die aus den zuerst gebildeten Keimen gewachsen sind, werden erst recht oberhalb der Temperatur T_c vollständig schmelzen. In den Messungen 1 bis 6 läßt sich deshalb folgende Zuordnung treffen: Ein wesentlicher Anteil der im oberen Bereich gebildeten Kristalle schmilzt im oberen Bereich. Ein wesentlicher Anteil der im unteren Bereich gebildeten Kristalle schmilzt im unteren Bereich.

Es lassen sich also in den angegebenen Abkühl- und Aufheizmessungen bestimmte, hinreichend große Bereiche der Kristallisations- und Schmelzkurven einander zuordnen. Es wäre nun zu fragen, ob die unterscheidbaren Bereiche auf Grund unterscheidbarer Kristallisationsprozesse entstanden sind. Insbesondere interessiert in diesem Zusammenhang, wie sich die Kristallisationsbedingungen mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Kristallisationsgrad ändern. (Vergleiche hierzu den folgenden Abschnitt.)

3.15 Zur Kristallisation eines Polymeren bei linearer Abkühlung aus der Schmelze

Bei allen Kristallisationen unterscheidet man seit den grundlegenden Untersuchungen von *Tamman* den Prozeß der Keimbildung und den Prozeß des Kristallwachstums (18). Beide Prozesse bestimmen bei der Kristallisation aus der Schmelze die Form und die Temperaturlage des Kristallisationsminimums.

Durch die Bedingungen der Keimbildung wird die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur und Zeit wachstumsfähigen Kristalle bestimmt. Das in der gesamten Probe pro

Zeiteinheit und pro Temperatureinheit erfolgte Kristallwachstum ist unserem registrierten Meßwert proportional.

3.151 Keimbildung bei der Kristallisation aus der polymeren Schmelze

Aus der Gleichung [2] des Abschnitts 3.13 folgt, daß die kritische Keimlänge $\xi^*(T)$ mit zunehmendem Temperaturabstand vom Schmelzpunkt T_M^0 monoton abnimmt. Das gleiche gilt für den kritischen Keimdurchmesser (19): Es werden mit sinkender Proben-temperatur immer kleinere Keime wachstumsfähig.

Die polymere Schmelze unterscheidet sich von der niedermolekularen Schmelze durch die Einschränkung der Platzwechsellmöglichkeiten. Die Verknüpfung der Moleküle zu Ketten ordnet einem Grundbaustein eine Anzahl bestimmter Nachbarn zu. Beim Platzwechsel eines Kettensegments müssen sowohl Nachbarsegmente derselben Kette als auch Teile benachbarter Ketten mitwirken.

In solchen Schmelzen besteht deshalb oft eine restliche Ordnung, ein „Erinnerungsvermögen“ an den vorherigen Kristallzustand (20–22), d. h. es sind noch Inhomogenitäten, etwa Dichte- und Ordnungsschwankungen vorhanden. Diese Inhomogenitäten können beim Kristallisieren die Kristallisationszentren bilden, von denen aus die Kristalle wachsen. Man hat den Fall inhomogener Keimbildung vorliegen.

Unter den hier gegebenen Kristallisationsbedingungen konnten wir für lineares Polyäthylen und für Polyurethan überwiegend inhomogene Keimbildung bzw. Inhomogenitäten nachweisen. (Vergleiche hierzu Abschnitt 5.31 und 3.21.) Da sämtliche Substanzen unter ähnlichen Versuchsbedingungen untersucht wurden, ist anzunehmen, daß bei allen hier durchgeführten Kristallisationen inhomogene Keimbildung überwiegt.

Die Skizze der Abb. 8 gibt eine mögliche Verteilung von thermischen Embryonen¹⁸⁾ und Inhomogenitäten in einer polymeren Schmelze an. Beim Abkühlen einer solchen Schmelze wird das Wachstum an den Inhomogenitäten beginnen, weil bei sog. athermischer Keimbildung diese die kritische Keimgröße zuerst erreichen: Es tritt also „athermische, inhomogene Keimbildung“ auf.

¹⁶⁾ Durch Verwendung dieser Bezeichnungen sollen Verwechslungen mit gebräuchlichen Begriffen der isothermen Kristallisation vermieden werden.

¹⁷⁾ Vergleiche den Abschnitt 3.13.

¹⁸⁾ Keime, die sich durch thermische Schwankungen ausbilden, haben im allg. viel kleinere Dimension und werden daher bei entsprechend tieferen Temperaturen wachstumsfähig.

Wieviel des Anteils, welcher unter bestimmten Abkühlbedingungen kristallisiert, für das Wachstum an diesen Inhomogenitäten verbraucht wird, hängt einmal von der Viskosität der Schmelze und zum anderen vom Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle zur Abkühlgeschwindigkeit ab. Weiterhin wird eine Rolle spielen, welche Vorordnung (23)¹⁹⁾ die amorphen Bereiche in der Umgebung der Keime haben.



Abb. 8. Mögliche Verteilung von Keimen in einer polymeren Schmelze bei Aufheizung bis zu einer Temperatur T_1 . [Nach Morgan (19).] Die punktiert eingezeichnete Kurve zeigt eine mögliche Verteilung bei Aufheizung bis zu einer Temperatur $T_2 > T_1$. A Thermische Embryonen. B Inhomogenitäten der polymeren Schmelze

Bei entsprechenden Bedingungen: hoher Wachstumsgeschwindigkeit, langsamer Meßgeschwindigkeit, niedriger Viskosität der Schmelze und „geeigneter Vorordnung“, besteht die Möglichkeit, daß nahezu der gesamte kristallisierende Anteil sich an die Inhomogenitäten anlagert²⁰⁾, ehe ein Wachstum der kleineren „thermischen Embryonen“ stattfinden kann. Der Ablauf der Kristallisation in den Messungen 1 bis 4 könnte so gedeutet werden.

Wenn dagegen die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle und die Abkühlgeschwindigkeit in „vergleichbare“ Größenordnung kommen, die Viskosität bei der Kristallisation hinreichend hoch ist und wenig Vorordnung existiert, wird bei entsprechend tieferen Temperaturen auch das Wachstum an diesen ehemaligen „thermischen“ Embryonen einsetzen: Diese „thermischen Embryonen“ der Schmelze geben dann bei tieferen Temperaturen Anlaß zu „athermischer Keimbildung“.

Man kann also bereits auf Grund verschiedener Keimbildungsprozesse erwarten,

daß bei bestimmten Substanzen unter bestimmten Abkühlbedingungen zwei unterscheidbare Kristallisationsbereiche auftreten.

3.152 Das Kristallwachstum bei Polymeren

Wie bereits gesagt, hängt die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle von der Viskosität der noch nicht kristallisierten Bereiche ab. Bei Polymeren erhöht sich die Viskosität der noch nicht kristallisierten Bereiche nicht nur mit abnehmender Temperatur, sondern auch mit zunehmendem Kristallisationsgrad (22). Die bereits vorhandenen Kristalle wirken wie Vernetzungen: das gleiche Molekül kann in verschiedene Kristalle eingebaut worden sein. Die im Abschnitt 5.31 ausgewerteten Messungen der isothermen Kristallisation zeigen diesen Einfluß der Viskositätserhöhung: die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle wird mit zunehmendem Kristallisationsgrad immer geringer.

In kalorimetrischen und dilatometrischen Messungen wird die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation bestimmt. Aus ihrem Zeitverlauf kann man indirekt, d. h. durch Vergleich mit Modellen, auf eine bestimmte Wachstumsform schließen. Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle mit zunehmendem Kristallisationsgrad abnimmt, kann zunächst nicht festgestellt werden, ob das Wachstum in einer bestimmten Richtung besonders stark eingeschränkt wird.

Nach neueren Arbeiten unter Anwendung verschiedener Meßverfahren findet man jedoch immer mehr Hinweise (6, 25, 26), daß bei der Kristallisation aus der Schmelze das Wachstum parallel zur Richtung der Ketten nur im beschränkten Umfang möglich ist, die Kristalle sollen von einer bestimmten Größe ab nur noch senkrecht zur Kettenrichtung weiterwachsen können.

Im Abschnitt 3.13 wurde gezeigt, daß bei der Temperatur des Kristallisationsbeginns Kristalle der Länge $\xi_c^*/2$ schmelzen sollten²¹⁾. Die Länge der im unteren Bereich schmelzenden Kristalle wäre demnach kleiner als diese Keimlänge $\xi_c^*/2$, d. h. die Kristalle, die im unteren Bereich schmelzen, sind nicht über die Keimlänge $\xi_c^*/2$ hinaus gewachsen.

Die im Abschnitt 3.3 durchgeführten Vergleiche der Temperaturlagen der Kristallisations- und Schmelzbereiche werden weitere Hinweise liefern, wie das Kristallwachstum bei der Kristallisation aus der Schmelze verläuft.

¹⁹⁾ s. u. diesem Begriff für die Bereiche im Polymeren zwischen Kristallit [F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306; **96**, 326 (1941) insbesondere Kolloid-Z. **108**, 244 ff. (1944)]. Analoges in der Nachbarschaft von Kristalliten und Keimen.

²⁰⁾ Vergleiche Abb. 8

²¹⁾ ξ_c^* ist die Länge der ersten, sich beim Abkühlen bildenden Keime. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Länge in den Messungen nicht konstant ist, sondern von den Abkühlbedingungen abhängt.

3.2 Der Einfluß der Vorbehandlung der Schmelze auf die Kristallisation

Vielfach läßt sich der Kristallisationsablauf durch die „Vorbehandlung der Schmelze“ verändern. Das konnte sowohl bei niedermolekularen (18) als auch bei hochmolekularen (20, 21) Substanzen festgestellt werden: Die Temperatur der Schmelze und die Lagerzeit im geschmolzenen Zustand beeinflussen die nachfolgende Kristallisation. Nach dem Aufschmelzen bleiben in der Flüssigkeit noch kleinste Zusammenlagerungen mit quasi-kristalliner Ordnung – also Inhomogenitäten – bestehen. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes lassen sich solche Zusammenlagerungen nur langsam oder überhaupt nicht beseitigen. Bei weiterem Aufheizen der Schmelze werden sie schließlich rascher abgebaut.

Durch die Temperatur der Schmelze und die Lagerzeit im geschmolzenen Zustand – also durch die „Vorbehandlung der Schmelze“ – läßt sich bei isothermer Kristallisation die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation ändern (20, 21). Bei den nachfolgend beschriebenen Kristallisationen bei linearer Abkühlung wird erreicht, daß sich durch die Vorbehandlung der Schmelze die Temperaturlage und die Form des Kristallisationsminimums ändert.

3.21 Der Einfluß der Temperatur der Schmelze

Am Polyurethan wurden die Messungen der Abb. 9 nacheinander in der Reihenfolge 1, 1a, 2, 2a ohne Wartezeiten durchgeführt. Die Abkühlmessungen 1 und 2 unterscheiden sich durch die Ausgangstemperatur der Schmelze.

Die Messungen zeigen, daß bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit die Temperatur der Schmelze Temperaturlage und Form des Kristallisationsminimums beeinflusst: Nach Aufheizen der Schmelze zu einer höheren Temperatur hat sich der Kristallisationsbeginn zu einer tieferen Temperatur verschoben. Meßbare Kristallisation beginnt also nach höherem Aufheizen der Schmelze bei einer kleineren kritischen Keimlänge: Die Inhomogenitäten in der Schmelze sind durch die Erhöhung der Temperatur der Schmelze verkleinert worden.

Ein Vergleich der Abkühlkurven zeigt weiter, daß sich durch die Verschiebung des Kristallisationsbeginns zu einer tieferen Temperatur die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation vergrößert hat. [In dem hier untersuchten Temperaturbereich, kurz un-

terhalb des Schmelzpunktes, vergrößert sich mit abnehmender Temperatur sowohl Keimzahl als auch lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle (20, 21, 15, 27).] Insgesamt hat das höhere Aufheizen der Schmelze bewirkt, daß die Kristallisation bei einer kleineren Keimgröße mit einer größeren Keimzahl beginnt. In der Skizze auf Abb. 8 ist durch die gestrichelte Kurve angegeben worden, wie sich – durch Erhöhung der Temperatur der Schmelze – die Verteilung der Inhomogenitäten in Abhängigkeit von der Keimgröße verändert haben kann.

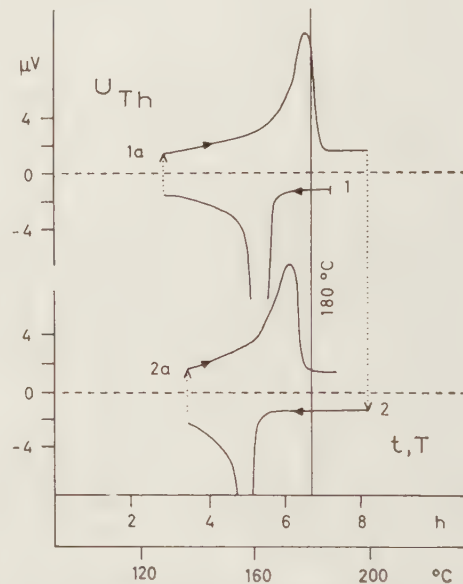


Abb. 9. Kristallisations- und Schmelzkurven von 0,79 g 4,6-Polyurethan. Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/4,5 \text{ min.}$ (Die Abkühlmessung [1] wurde von 185°C aus begonnen, die Abkühlmessung [2] von 200°C)

Die Kristallisations- und Schmelzkurven 2 und 2a von Abb. 9 wurden bereits in Abb. 6 gezeigt.

Durch das höhere Aufheizen der Schmelze wurde also auch erreicht, daß ein größerer Kristallanteil in den unteren Bereichen kristallisiert und schmilzt. Obwohl sich am Kristallisationsbeginn die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation aus den oben genannten Gründen erhöht hat, verkleinert sich der Anteil, der im oberen Bereich kristallisiert, zugunsten des Anteils, der im unteren Bereich kristallisiert. Auf Grund der Viskositätssteigerung, die entsteht, wenn gleiche Moleküle in verschiedene Kristalle eingebaut werden, kann dieses Verhalten qualitativ erklärt werden:

Wie oben angegeben, vergrößert sich mit zunehmender Unterkühlung die Zahl der stabilen Keime. Durch die erhöhte Zahl von Kristallisationszentren vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit, daß das gleiche Kettenmolekül in verschiedene Kristallite eingebaut wird. Eine hierdurch bedingte Viskositätssteigerung, die das Kristallwachstum im oberen Bereich einschränkt, tritt mit sinkender Kristallisationstemperatur von einem immer kleineren Kristallanteil an ein. (Vergleiche hierzu auch den Abschnitt 3.3.)

3.22 Die Kristallisation aufgeschmolzener Lösungskristalle

Polymere lassen sich sowohl aus der Schmelze als auch aus der Lösung kristallisieren (28, 29, 30). Aus Lösungen erhält man unter geeigneten Bedingungen Lamellenkristalle, die an der Oberfläche eine große Zahl von Kettenfaltungen aufweisen (28, 29, 30). Lösungskristalle sollen deshalb gegenüber den Kristallen aus der Schmelze eine höhere Oberflächenenergie besitzen (31). Die Frage war, was geschieht, wenn derartige Lösungskristalle aufgeschmolzen und anschließend wieder kristallisiert werden.

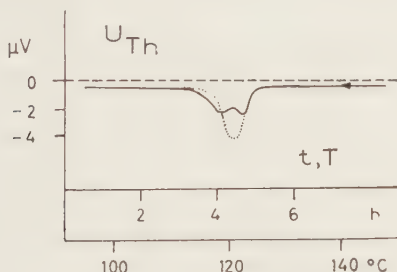


Abb. 10. Kristallisationskurve von aufgeschmolzenen Lösungskristallen. (Zum Vergleich wurde die Kristallisationskurve der normalen Schmelze punktiert eingezeichnet.) Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen ($U_{Th} \sim c_p + \text{konst.}$) gegen die Temperatur der Probe (T) und die Versuchszeit (t). Meßgeschwindigkeit: $1^\circ\text{C}/8 \text{ min}$

In Abb. 10 sind zwei Abkühlmessungen am gleichen linearen Polyäthylen angegeben. Eine Probe war zuvor aus der Schmelze, die andere zuvor aus der Lösung kristallisiert worden²²⁾. Die Gewichte beider Proben stimmten überein. Beide Proben wurden vor den auf Abb. 10 gezeigten Abkühlversuchen etwa fünf Stunden im geschmolzenen Zustand gehalten und dabei bis 150°C aufgeheizt. Trotz dieser thermischen Vorbehandlung findet man in den Abkühlmessungen

unterschiedliche Kristallisationskurven. Damit zeigt sich, daß in der Schmelze der ehemaligen Lösungskristalle noch Inhomogenitäten vorhanden sind, die beim Kristallisieren offensichtlich eine besondere Art inhomogener Keimbildung hervorrufen.

Beim Abkühlen der Schmelze ehemaliger Lösungskristalle treten in der Kristallisationskurve zwei Minima auf. Es sind deshalb zumindest zwei unterscheidbare „Arten“ von inhomogenen Keimen vorhanden, die bei verschiedenen Temperaturen wachstumsfähig werden: Vergleicht man die Abkühlkurven ehemaliger Lösungs- und ehemaliger Schmelzkristalle miteinander, so stimmt die Temperatur des Kristallisationsbeginns des ehemaligen Lösungskristallisations mit der des ehemaligen Schmelzkristallisations überein. Der Kristallisationsbeginn sollte deshalb bei beiden Proben durch die gleiche „Keimart“ bestimmt werden, d. h. durch Keime, die normalerweise beim Abkühlen einer solchen Schmelze entstehen. Das zusätzliche Kristallisationsminimum, bei einer tieferen Temperatur, ist nur bei den ehemaligen Lösungskristallen zu beobachten. Es sollte deshalb durch Keime entstanden sein, die noch eine „Erinnerung“ an die Faltungsstruktur besitzen.

Wenn ein Teil der Keime, von denen aus das Kristallwachstum erfolgt, eine höhere Zahl an Kettenfaltungen hat als die anderen Keime, wie sie sich normalerweise beim Abkühlen einer solchen Schmelze bilden, sollten sich beide Keimarten durch die Oberflächenenergie der Enden der Keime unterscheiden. Da die im Abschnitt 3.13 angegebene Formel [2] sowohl für Bündel als auch für Faltungskeime gilt (31), sollten diese beiden „Keimarten“ bei gleicher Keimlänge auf Grund ihrer unterschiedlichen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen wachstumsfähig werden. Die Keime mit Faltungen würden, wie es das Experiment zeigt, bei tieferen Temperaturen ihre kritische Keimgröße erreichen.

3.3 Vergleiche von Kristallisations- und Schmelztemperaturen

Nach isothermer Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen vergleicht man im allgemeinen die jeweilige Kristallisationstemperatur mit dem zugehörigen Schmelzpunkt. Man vergleicht also die Kristallisationstemperatur mit der höchsten Temperatur, bei welcher noch ein Schmelzen von Kristallen festgestellt werden kann. Bei Polymeren wird die höchste Temperatur des

²²⁾ Dieses Material stellte uns freundlicherweise A. Keller zur Verfügung.

Schmelzens (wegen der Kristallitgrößenverteilung) nur von einigen wenigen größten Kristallen bestimmt. Das Schmelzen dieses geringen Anteils von relativ großen Kristallen kann bei dem von uns verwendeten kalorimetrischen Meßverfahren im anschließenden Einlaufvorgang untergehen (5); die Endtemperatur des Schmelzens läßt sich deshalb nicht sehr genau ermitteln. Dagegen lassen sich aus den vorliegenden Messungen die Temperaturlagen der Kristallisationsminima und der Schmelzmaxima genauer messen, also die Temperaturen, bei welchen sich jeweils der größte Anteil der Kristalle bildet bzw. auflöst.

An Hand der Messungen am Polyäthylen und am 4,6-Polyurethan sollen nun die Kristallisations- und Schmelztemperaturen miteinander verglichen werden. In Tab. 1

überhaupt kein Wachstum in Kettenrichtung möglich ist, müßten Keimlängen und Kristallitlängen übereinstimmen. Unter dieser Voraussetzung hat *Mandelkern* (26) aus den im Abschnitt 3.13 angegebenen Gleichungen [1] und [2] die folgende Beziehung berechnet:

$$T_M = \frac{T_M^0 + T_c}{2} \quad [3]$$

Bei den isothermen Kristallisationen, die *Beckedahl* und *Wood* (32) an Naturkautschuk durchführten, findet *Mandelkern* (26) die Beziehung [3] gut bestätigt.

Wir haben mit dieser Beziehung aus unseren Messungen Werte für T_M^0 ermittelt. Aus Gleichung [3] folgt

$$T_M^0 = 2 T_M - T_c \quad [3a]$$

Die so bestimmten T_M^0 -Temperaturen sind in der letzten Spalte der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Substanz bzw. Vorbehandlung der Probe)	Messung in Abb. Nr.	Kristallisationsminimum bzw. Kristallisations- temperatur T_c	Schmelzmaximum T_M	$T_M^0 = 2 T_M - T_c$
Lineares Polyäthylen	1	122°C	135°C	148°C
	18	125 (isoth.)	135	145
	18	126,5 (isoth.)	137	147,5
	18	127 (isoth.)	136,5	146
Lineares Polyäthylen (Schmelze ehemaliger Lösungskristalle)	10	122	131	140
	10	118,5	129,5	140,5
Verzweigtes Polyäthylen	5	93	101	109
Polyurethan	9	158	170,5	183
	9	161	173	185
	17	171 (isoth.)	182	193

sind diese Temperaturen T_c der Kristallisationsminima und die Temperaturen T_M der Schmelzmaxima zusammengestellt. Neben den Kristallisationen bei Abkühlung wurde in einigen der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche die Kristallisation auch isotherm geführt. Diese isothermen Kristallisationstemperaturen T_c (isotherm) wurden ebenfalls mit den zugehörigen Schmelzmaxima T_M verglichen. Ehemalige Lösungskristalle ergaben zwei Kristallisationsminima (Abb. 10) und zwei Schmelzmaxima, die beide in die Betrachtung einbezogen werden.

Es soll nun gefragt werden, ob man durch den Vergleich dieser Kristallisations- und Schmelztemperaturen Aussagen über das Kristallwachstum gewinnen kann.

Wie wir erörtert haben, wird bei Polymeren, die aus der Schmelze kristallisieren, das Wachstum der Kristalle hauptsächlich senkrecht zur Kettenrichtung erfolgen. Wenn

Im Rahmen der Genauigkeit dieser Temperaturbestimmung (wegen der Addition $\pm 2^\circ\text{C}$) finden wir für lineares Polyäthylen bei normal aus der Schmelze gebildeten Kristallen eine höhere T_M^0 -Temperatur (146°C) als für aufgeschmolzene Lösungskristalle (140°C). Keine der beiden Temperaturen stimmt jedoch mit dem von *Chiang* und *Flory* (6) ermittelten Wert (142°C) überein.

Man kann aus diesem Vergleich schließen, daß bei unserer Behandlung der Proben (Aufheizung bis 150°C) der Kristallisationsablauf wesentlich durch die *Vorordnung der Schmelze* bestimmt wird: Da beim ehemaligen Lösungskristallinat eine tiefere T_M^0 -Temperatur auftritt, verläuft nicht nur die Keimbildung, sondern auch das Kristallwachstum in dieser Probe anders als im normalen Schmelzkristallinat. Neben kleinsten quaskristallinen Zusammenlagerungen in der Schmelze, die bei der Kristallisation als Keime wirken, spielt deshalb beim linearen

Polyäthylen auch die Art der Ordnung in der Umgebung eines Keims eine Rolle. Bei der Schmelze aus ehemaligen Lösungskristallen bleibt, von den ehemaligen Faltungen herührend, eine andere Ordnung in der Umgebung des Keims bestehen als bei der Schmelze von vorher direkt aus der Schmelze gebildeten Kristallen.

Tab. 1 zeigt weiter, daß zwischen verzweigtem Polyäthylen und linearem Polyäthylen ein wesentlicher Unterschied in den T_M^0 -Temperaturen auftritt. Nach Flory (53) bewirken die Verzweigungen eine Erniedrigung der Schmelztemperatur.

Aus den Messungen an Polyurethan findet man keine einheitliche T_M^0 -Temperatur, sondern einen systematischen Gang: mit zunehmender Kristallisationstemperatur erhöht sich die aus den Messungen ermittelte T_M^0 -Temperatur. Man könnte daraus schließen, daß im Polyurethan bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur in zunehmendem Maße ein Wachstum in Kettenrichtung möglich wird.

4. Umkristallisation

Wenn ein polymeres Material partiell geschmolzen ist und die geschmolzenen Kristallbereiche bei dieser Temperatur erneut kristallisieren (33–38), spricht man von „Neukristallisation“ oder „Umkristallisation“.

Hier soll die Bezeichnung „Umkristallisation“ verwendet werden, weil sich die neu gebildeten Kristallanteile gegenüber den aufgeschmolzenen – z. B. hinsichtlich ihrer Schmelztemperatur – unterscheiden.

4.1 Der Einfluß von Temperaturhaltepunkten innerhalb des Kristallisations- oder Schmelzbereichs auf die spezifische Wärme der nachfolgenden Messung

In unseren bisher erörterten Untersuchungen kristallisierten die Substanzen bei zeitlich linearer Temperaturänderung. Die Abkühlung wurde jeweils bei einer Temperatur beendet, bei welcher keine oder nur noch geringe Kristallisation stattfand. Zusätzlich zu dieser Behandlung der Proben wird nunmehr vor Beginn der Messung die Temperatur der Probe jeweils im Schmelz- oder Kristallisationsbereich eine bestimmte Zeit konstant gehalten.

Die nach solchen Vorbehandlungen durchgeführten Messungen werden zeigen, daß sich an den „Temperaturhaltepunkten“ der c_p -Verlauf im Schmelzbereich charakteristisch geändert hat. Das Ergebnis einer c_p -

Messung hängt also empfindlich vom gewählten zeitlichen Programm ab. Man erkennt, wie wesentlich es für die Schlußfolgerung sein kann, dieses Zeitprogramm definiert zu wählen. Das gilt auch für die Auswertungen der Punkt-für-Punkt-Messungen. Derartige Veränderungen des c_p -Verlaufs lassen sich während einer Punkt-für-Punkt-Messung aber erst recht nicht ausschließen²³⁾. Aus den nachfolgend diskutierten Messungen kann man erkennen, wie sich Temperungen von Meßpunkt zu Meßpunkt auf den c_p -Meßwert auswirken.

Der Effekt, der durch einen Haltepunkt im Kristallisationsbereich in der nachfolgenden Aufheizmessung entsteht, ist bereits auf Abb. 4 erkennbar. Die Abkühlung der Aufheizmessung von Abb. 4 verlief in folgender Weise: Zunächst wurde die Probe linear abgekühlt, bis im wesentlichen die Kristallisation beendet war; dies zeigt die Kristallisationskurve der Abb. 4. Dann blieb – zur Abtastung des Nullpunktes – die Temperatur der Probe etwa 30 Minuten konstant. Anschließend, nach Abschalten der Heizung des Kalorimeters, erfolgte die Abkühlung bis Raumtemperatur etwa exponentiell, gemäß der normalen Auskühlung der Apparatur. Die anschließend durchgeführte Aufheizmessung (Abb. 4) zeigt bei der Temperatur, bei welcher vorher die Abkühlung unterbrochen wurde, eine, wenn auch geringfügige, so doch deutliche Unregelmäßigkeit in der spezifischen Wärme.

Die in Abb. 11 angegebene Messung gibt den gleichen Effekt noch deutlicher wieder. Eine isozyanatvernetzte Polyurethanprobe wurde zunächst aufgeschmolzen (bei etwa 50 °C) und dann auf –60 °C abgeschreckt. Hierbei konnte Kristallisation fast unterbunden werden. Danach kristallisierte die Probe wie in der Messung von Abb. 7²⁴⁾ bei linearer Aufheizung bis 20 °C (nicht registriert). Im Gegensatz zu der in Abb. 7 angegebenen Messung wurde nun die Aufheizung bei 20 °C abgestoppt und die Temperatur des Kalorimeters dort 20 Stunden konstant gehalten. Nach erneuter Abkühlung auf etwa –60 °C erhielten wir den in der Abb. 11 als ausgezogene Linie angegebenen Verlauf.

Wie also die Messungen in Abb. 4 und 11 zeigen, ändert sich der c_p -Verlauf – gegenüber der normalen Versuchsführung –, wenn

²³⁾ Ausgenommen beim „Grenzfall einer ausgetemperten Probe“.

²⁴⁾ Die Meßkurve aus Abb. 7 wurde zum Vergleich in die Abb. 11 punktiert eingezeichnet.

man das polymere Material im Kristallisations- oder Schmelzbereich lagert. Die spezifische Wärme verkleinert sich bei der Lagertemperatur und vergrößert sich oberhalb der Lagertemperatur. Dadurch kann sogar bei der Lagertemperatur ein Minimum und oberhalb der Lagertemperatur ein Maximum entstehen.

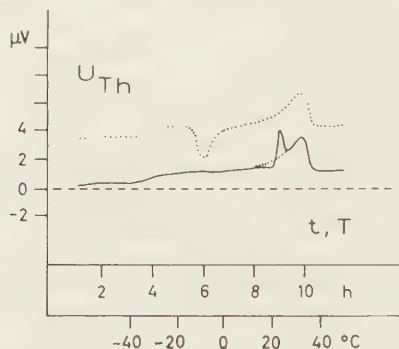


Abb. 11. Aufheizmessung an 0,5 g isozyanatvernetztem Polyurethan (I-Kautschuk). (Die punktiert eingezeichnete Vergleichskurve gibt die Messung aus Abb. 7 an.) Vor der Messung (ausgezogene Kurve) wurde die Probe zunächst aufgeschmolzen und dann auf -60°C abgeschreckt. Danach kristallisierte die Probe wie bei der Messung in Abb. 7 bei linearer Aufheizung. Im Gegensatz zu der in Abb. 7 angegebenen Messung wurde nun die Aufheizung bei 20°C abgestoppt und die Temperatur der Probe 24 Stunden konstant gehalten. Nach erneuter Abkühlung auf -60°C erfolgte die hier angegebene Messung. (Aufgetragen ist die Thermospannung zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen gegen die Temperatur der Probe und die Versuchszeit.)

4.2 Umkristallisation bei Lagerung im Kristallisations- oder Schmelzbereich

Wie vorher beschrieben, entsteht der Effekt in der Schmelzkurve auf Abb. 4 durch einen Temperaturhaltepunkt im Schmelzbereich, der Effekt in der Schmelzkurve auf Abb. 11 durch einen Temperaturhaltepunkt im Kristallisationsbereich. Beide c_p -Kurven weisen Veränderungen in der näheren Umgebung der Haltetemperatur auf. Zwischen dem Temperaturhaltepunkt und der Temperatur, bei welcher sich die spezifische Wärme geändert hat, zeigt sich nicht die Erscheinung der Unterkühlung, d. h. eine Temperaturdifferenz zwischen Kristallisieren und Schmelzen, wie sie im Abschnitt 3 besprochen wurde. Auch durch einen Temperaturhaltepunkt im Kristallisationsbereich werden also diejenigen Kristallbereiche verändert, die nach Abkühlung ohne Haltepunkt bei dieser Temperatur *schmelzen* würden.

Aus den bisherigen Messungen kann man noch nicht entnehmen, ob die „Veränderungen der c_p -Kurve“ durch Kristallisation bei

der Haltetemperatur entstanden sind oder ob sich die dort noch geschmolzenen Bereiche umlagern und erst kristallisieren, wenn abgekühlt wird. Die folgenden Messungen werden zeigen, daß bei der Haltetemperatur eine Kristallisation stattfindet.

Eine solche „Umkristallisation“ läßt sich in folgender Weise beschreiben: Bei der Lagertemperatur T_h bilden sich Kristallanteile, die bei einer Temperatur $T_h + \Delta T$ wieder zerfallen. Im Gegensatz zu den im ersten Teil der Arbeit untersuchten Kristallisationsvorgängen bilden sich hier also Kristallanteile, bei denen entweder nahezu keine Unterkühlung zur Gewinnung der Keimbildungsarbeit notwendig ist oder bei denen aus anderen Gründen die Schmelztemperatur herabgesetzt ist. Wie sich herausstellen wird, läßt sich keine der beiden Möglichkeiten ausschließen.

Vor der Messung auf Abb. 11 wurde beispielsweise im Schmelzbereich umkristallisiert. Wenn, nach Gleichung [1], die Kristalllänge ξ die Schmelztemperatur der Kristalle bestimmt, so läßt sich eine Umkristallisation in folgender Weise beschreiben: Bei der Haltetemperatur T_h , die im Schmelzbereich liegt, sind im ersten Augenblick Kristalle bis zur Länge ξ_h aufgeschmolzen. Es bilden sich danach bei nur geringer Unterkühlung²⁵⁾ Kristalle mit der Länge $\xi_h + \Delta\xi$. Man müßte in diesem Fall von Kristallisation mit erniedrigter Keimbildungsarbeit sprechen.

Daß der soeben beschriebene Effekt auch anders gedeutet werden kann, soll der nächste Abschnitt zeigen.

4.3 Umkristallisationen und zeitliche Änderungen der spezifischen Wärme

Die folgenden Versuche wurden sämtlich an derselben Meßprobe durchgeführt. Diese Probe bestand aus 0,5 g des mit Isozyanat vernetzten Polyurethans, welches bereits zu den Messungen 7 und 11 verwendet wurde.

Bisher wurden die Proben, nachdem sie umkristallisiert worden waren, abgekühlt. Die Messungen begannen jeweils unterhalb der Temperatur, bei welcher die Umkristallisation stattgefunden hatte. Dagegen wurden die Messungen der Abb. 12 jetzt direkt von der Lagertemperatur aus durchgeführt. Die jeweils vorher geschmolzene Probe wurde bei der Ausgangstemperatur zur Messung (20 bis 22°C) verschieden lange gelagert, doch nicht unter diese Temperatur abgekühlt.

²⁵⁾ Unterkühlung in bezug auf den Schmelzpunkt der neuen Kristallanteile.

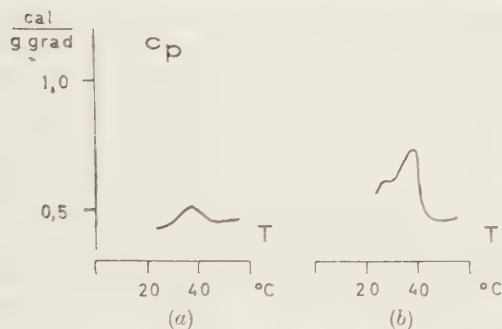


Abb. 12. c_p -Kurven im Schmelzbereich des isocyanatvernetzten Polyurethans nach Aufschmelzen und isothermer Lagerung bei 20 bis 22 °C. Abb. (a): Lagerzeit 15 min. Abb. (b): Lagerzeit 24 h

Bei der angegebenen Vorbehandlung tritt eine relativ langsam ablaufende Kristallisation ein. Nach einer Lagerzeit von 24 Stunden zeigt die Aufheizmessung ein Vorkmaximum im Schmelzbereich. Es entstehen demnach hier, bei isothermer Kristallisation, auch Kristallanteile, die kurz oberhalb ihrer Bildungstemperatur wieder schmelzen. Es findet hier parallel mit der Neubildung von Kristallen, zu der eine Unterkühlung erforderlich ist, auch eine Umkristallisation statt.

Der Kristallisationsprozeß in diesem Material ist aber nach 24 Stunden noch keineswegs beendet. In den Messungen der Abb. 13 sind die Veränderungen des c_p -Verlaufs im Schmelzbereich weiter verfolgt worden, wenn die Probe bei 20 bis 22 °C noch längere Zeiten gelagert wird.

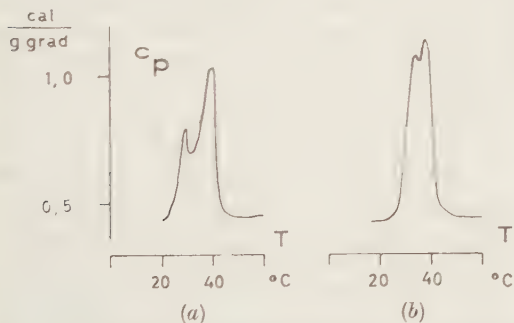


Abb. 13. c_p -Kurven im Schmelzbereich des isocyanatvernetzten Polyurethans nach Aufschmelzen und isothermer Lagerung bei 20 bis 22 °C. Abb. (a): Lagerzeit 10 Tage. Abb. (b): Lagerzeit 180 Tage

Es zeigt sich, daß sich die Temperaturlage des Vorkmaximums mit zunehmender Lagerzeit erhöht. Die Kristallanteile, durch deren Schmelzen das Vorkmaximum entsteht, sind also nicht stabil, sondern verändern sich nach der „ersten“ Ausbildung weiter. Das Vorkmaximum könnte also auch durch Kristallite mit größeren Längen ξ entstehen, als

nach Formel [1] bei dieser Temperatur schmelzen sollten. Es könnte sich also auch um Kristallanteile handeln, deren Gitter zunächst noch so stark gestört ist, daß sie, dadurch bedingt, bei tieferer Temperatur schmelzen. Danach verbessert sich die „Kristallqualität“ durch relativ langsame Platzwechselvorgänge, die selbst nach halbjähriger Lagerung noch nicht beendet sind.

4.4 Umlagerungen beim Polyvinylchlorid

Es wurde bisher vielfach angenommen, daß Polyvinylchlorid nicht kristallisiert. Polyvinylchlorid zeigt jedoch einige Eigenschaften, die sonst nur bei kristallisierenden Polymeren zu beobachten sind (39, 40) und durch welche man üblicherweise kristallisierbare Polymere und polymere Gläser unterscheiden kann. Es ist deshalb immer wieder versucht worden, im Polyvinylchlorid Kristalle nachzuweisen. Werden beispielsweise Proben im verreckten Zustand oberhalb der Glasstufe getempert, so findet man röntgenographisch Faserdiagramme mit Kristallreflexen (39).

In der Abb. 14 sind drei c_p -Messungen am Polyvinylchlorid angegeben. Vor der Messung [2] in Abb. 14 wurde die Probe 20 Tage oberhalb der Glasstufe bei ca. 95 °C gelagert. Diese Messung zeigt, daß sich durch die Temperung die spezifische Wärme bei der Lagertemperatur verkleinert hat und daß oberhalb der Lagertemperatur ein Maximum entstanden ist. Es könnte demnach auch beim PVC eine Umkristallisation stattgefunden haben.

Daß sich im Polyvinylchlorid durch diese Temperung oberhalb der Glasstufe Bereiche mit quasikristalliner Ordnung gebildet haben, wird durch folgende Befunde gestützt:

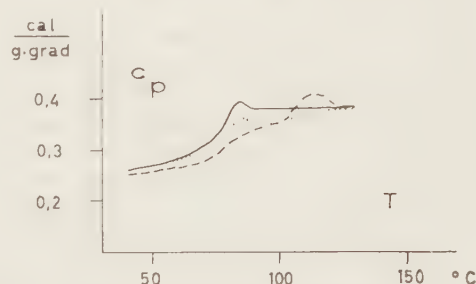


Abb. 14. c_p -Verlauf im „Schmelzbereich“ des Polyvinylchlorids nach verschiedener thermischer Vorbehandlung 1. Messung (punktiert), nach Abschrecken von 150 °C auf 20 °C. 2. Messung (gestrichelt), nach 30 Tagen Lagerung bei 90 bis 100 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden. 3. Messung (ausgezogen), nachdem (nach Messung 2) die Probe innerhalb 6 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt war

1. Zum Vergleich sind in der Abb. 14 weitere c_p -Messungen an derselben Probe angegeben worden. Die Versuche wurden in der Reihenfolge 1–2–3 durchgeführt. Vor der Messung [1] war die Probe von 150 °C auf Raumtemperatur abgeschreckt worden. Vor Messung [3] (nach Messung [2]) jedoch war die Probe im Kalorimeter langsam abgekühlt worden (innerhalb von 6 Stunden von etwa 150 °C bis Raumtemperatur). Die dritte Messung zeigt, daß das durch die Lagerung bei 95 °C hervorgerufenen Maximum in der c_p -Kurve [2] durch die Aufheizung bei der Messung und langsames Abkühlen beseitigt worden ist. Dies kann durch Schmelzen von Kristallbereichen gedeutet werden.

2. Wenn man „ataktisches“, also nach Röntgenbefund nicht kristallisierendes Polystyrol in der gleichen Weise tempert, läßt sich kein derartiger Effekt beobachten.

In weiteren Messungen an Polyvinylchloridproben verschiedener Herkunft wurde festgestellt, daß man solche Umkristallisationen oberhalb der Glasstufe bei allen Temperaturen bis etwa 150 °C vornehmen kann. Zu höheren Temperaturen wird jedoch die Messung in zunehmendem Maße durch thermischen Abbau des Materials gestört. Auch könnte das Schmelzende dort erreicht sein (39). Schon nach Temperung von einer Stunde ist der Effekt meßbar vorhanden.

Da beim Polyvinylchlorid solche Umkristallisationen möglich sind, muß man annehmen, daß in diesem Stoff kristallin geordnete Bereiche²⁶⁾ bestehen.

4.5 Messung der Umkristallisation in Abhängigkeit von der Zeit

In den bisher dargestellten Untersuchungen der Umkristallisation wurden die Proben zunächst umkristallisiert, und danach erfolgte die c_p -Messung. Nun sollte die Umkristallisation direkt – isotherm – gemessen werden. Deshalb wurde, während die Temperatur des Kalorimeters konstant blieb, die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßröhrchen zeitlich registriert. Wenn durch die Umkristallisation eine meßbare Temperaturdifferenz zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen entsteht, sollte ein systematischer Temperaturgang auftreten.

Will man nennenswerte Umkristallisation im Schmelzbereich beobachten, d. h., will

man partielles Schmelzen und Kristallisieren kalorimetrisch beobachten, dann ist es sinnvoll, keine „gut“ kristallisierte Probe als Ausgangsmaterial zu wählen. Es sollten im Gegenteil viele Kristallanteile vorhanden sein, die sich bereits weit unterhalb der höchsten Schmelztemperatur wieder auflösen: die sich also umlagern können. Deshalb wurde die zur nächsten Messung verwendete Polyurethanprobe vor Beginn des Versuchs relativ rasch abgekühlt (in etwa 15 min von 180 °C bis Raumtemperatur).

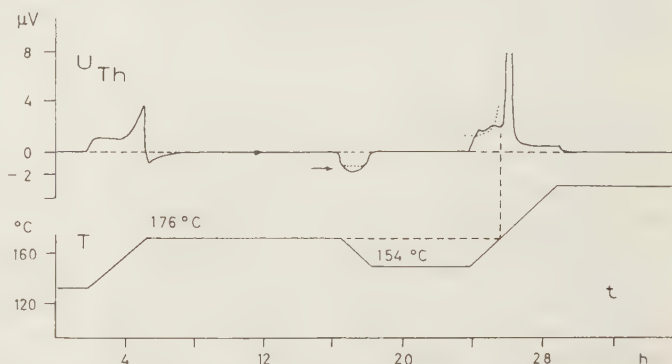


Abb. 15. Direkte Messung der Umkristallisation. Die obere Kurve gibt die Temperaturdifferenz (U_{Th}) in Abhängigkeit von der Zeit (t) an. Die untere Kurve gibt die Temperatur der Probe (T) in Abhängigkeit von der Zeit (t) an. (Siehe Text)

Zu der in Abb. 15 angegebenen Messung wurde der Temperaturweg²⁷⁾ gesondert aufgezeichnet. Die Probe wurde zunächst von 130 °C bis 176 °C aufgeheizt. Dabei ist bereits vor Beginn des Schmelzens eine geringe Kristallisation dadurch erkennbar, da die spezifische Wärme mit zunehmender Temperatur etwas sinkt²⁸⁾.

Während danach die Temperatur des Kalorimeters über zehn Stunden konstant blieb, stellte sich eine negative Temperaturdrift über mehr als drei Stunden ein. Diese Drift kann nur durch Umkristallisation in der Meßprobe entstanden sein.

Bei der nun folgenden Abkühlmessung auf 154 °C zeigt sich ein Minimum, welches darauf hindeutet, daß weitere Kristallisation eingetreten ist. Die nachfolgende Aufheizmessung bestätigt diese Annahme, sie zeigt insbesondere, daß die Kristallbereiche, die sich bei der Abkühlung von 176 °C auf 154 °C gebildet haben, auch unterhalb von 176 °C wieder schmelzen: entsprechend tritt in dieser Aufheizmessung ein kleines Schmelz-

²⁷⁾ D. h. die Temperatur-Zeit-Kurve.

²⁶⁾ Z. B. kleine Bereiche mit relativ stark gestörtem Gitter.

²⁸⁾ Bei der Kristallisation wird Wärme frei, so daß die spezifische Wärme mit steigender Temperatur abnehmen kann, was ja normalerweise nicht möglich ist.

maximum unterhalb der Haltetemperatur von 176 °C auf.

In dieser letzten Aufheizmessung, bei welcher die Probe völlig aufgeschmolzen wurde, erkennt man bei der Haltetemperatur ein Minimum. Ein zusätzliches Maximum kurz oberhalb der Haltetemperatur läßt sich in dieser Messung nicht nachweisen, weil der Anstieg zum Schmelzmaximum sehr steil ist und das Maximum selbst außerhalb des Meßbereichs lag.

Bei der Haltetemperatur von 176 °C zeigt die Messung, daß hier die Geschwindigkeit²⁹⁾ der Umkristallisation von einem maximalen Wert aus stetig abnimmt. Nach ca. drei Stunden ist die meßbare Umkristallisation beendet.

Bei der Haltetemperatur von 176 °C können sich jedoch nicht alle Kristalle bilden, die man bei tieferer Temperatur findet. Es werden in dieser Messung nur Kristallbereiche umkristallisiert, welche in der Umgebung der Haltetemperatur schmelzen, denn nachdem die Temperatur des Kalorimeters über zehn Stunden konstant blieb, zeigt die Abkühlung auf 154 °C, daß zu den vorhandenen Kristallanteilen neue hinzutreten. Diese kristallinen Bereiche können vermutlich bei der Haltetemperatur von 186 °C nicht zu der notwendigen kritischen Größe anwachsen. Kilian und Halboth (41) haben am Terylen gezeigt, daß sich das zusätzliche Kristallisieren unterhalb der Haltetemperatur auch röntgenographisch nachweisen läßt. Diese Autoren stellten ebenfalls fest, daß die Kristallite, die sich unterhalb der Haltetemperaturen bilden, in der folgenden Aufheizung auch unterhalb der Haltetemperatur schmelzen.

5. Isotherme Kristallisation

Im folgenden werden Messungen der isothermen Kristallisation behandelt. Es wird zunächst gezeigt, daß sich mit dem hier verwendeten Kalorimeter auch quantitative Messungen der isothermen Kristallisation durchführen lassen.

Nach der Theorie des Kalorimeters (5, 7) ist die Temperaturdifferenz zwischen den Meßröhrchen dem Wärmestrom $\dot{Q}$ proportional:

$$\dot{Q} = E (T_2 - T_1).$$

Durch Integration erhält man die frei werdende Wärme:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} E (T_2 - T_1) dt.$$

Bei der Kristallisation bei konstanter Kalorimetertemperatur gibt die integrierte Fläche die Umwandlungswärme ΔH_u an. Daraus folgt, daß der gemessene Wärmestrom $\dot{Q}$ gleich der Geschwindigkeit der Enthalpieänderung ist:

$$\dot{Q} = \frac{d \Delta H_u}{dt}.$$

Danach ist es möglich, mit Hilfe unseres Kalorimeters auch *Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit* durchzuführen. Solche isothermen Messungen sollten einfacher sein als Messungen der spezifischen Wärme, weil die registrierte Temperaturdifferenz unabhängig von den Wasserwerten der Meßröhrchen ist und man – bis auf $(c_p)_{T = \text{konst.}}$ ³⁰⁾ – nur die Umwandlungswärme bei konstanter Temperatur erfaßt. Zweckmäßig wählt man den Wasserwert des Vergleichsröhrchens so, daß bei der Aufheizung oder Abkühlung eine möglichst kleine Temperaturdifferenz auftritt. Dann stört der Einlaufvorgang beim Umschalten auf konstante Temperatur die Messung wenig: Man kann dann auch den Kristallisationsbeginn feststellen.

Messungen der isothermen Kristallisation wurden bisher in der Hauptsache durch Dichtebestimmungen durchgeführt (15, 19, 20, 21, 27, 42, 43). Kalorimetrische Messungen dieser Art sind unseres Wissens noch nicht bekannt.

5.1 Messungen der isothermen Kristallisation an Polyurethan

Die in diesem Abschnitt angegebenen Messungen sollten zeigen, wieweit es praktisch gelingt, kalorimetrische Messungen der isothermen Kristallisation durchzuführen. Es galt zu prüfen, ob die Empfindlichkeit der Temperaturdifferenzmessung ($T_2 - T_1$) hinreichend groß ist und ob der Fehler, der durch den Einlaufvorgang beim Umschalten von zeitlich linearer Abkühlung auf konstante Temperatur entstehen kann, hinreichend klein bleibt. Als Versuchsmaterial wurde Polyurethan verwendet, von welchem dilatometrische Messungen der isothermen Kristallisation bekannt sind (42), die mit unseren Ergebnissen verglichen werden können.

Daß praktisch mit der Apparatur isotherme Kristallisation beobachtet werden kann, zeigt bereits der Versuch in Abb. 15, bei welchem die Umkristallisation gemessen wurde. Die Probe war dabei nicht völlig aufgeschmolzen,

³⁰⁾ Die Differenz im Absolutwert der spezifischen Wärmen zwischen einer kristallisierten und nicht kristallisierten Probe.

²⁹⁾ Vergleiche hierzu Abschnitt 5.

sie kristallisierte nur partiell isotherm. Auch die folgenden Versuche der Abb. 16 wurden so geführt, daß die Probe jeweils partiell isotherm kristallisierte. Das Kristallisieren begann – wie in den ersten Versuchen dieser Arbeit – bei linearer Abkühlung. Dann wurde im Kristallisationsbereich das Kalorimeter auf konstante Temperatur umgeschaltet. Die restliche Kristallisation verlief jeweils isotherm.

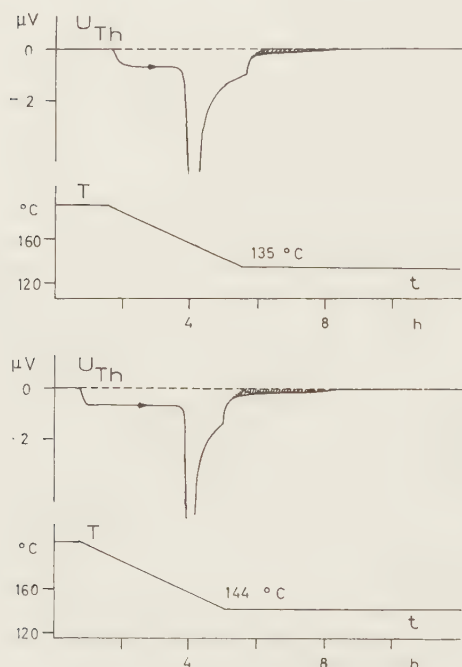


Abb. 16. Messungen der Kristallisationswärmen teilweise bei Abkühlung und teilweise isotherm. Die Kristallisationen beginnen in beiden Versuchen bei linearer Abkühlung und werden jeweils bei verschiedenen Temperaturen isotherm weitergeführt. Die jeweiligen isothermen Kristallisationswärmen sind in der Abbildung schraffiert. Die obere Kurve gibt wieder die Thermospannung (U_{Th}) in Abhängigkeit von der Zeit (t) an, die untere Kurve die Temperatur der Probe (T) in Abhängigkeit von der Zeit (t)

Beim Abkühlen bis 135 °C zeigt sich noch eine meßbare isotherme Kristallisation über zwei Stunden. Wird die Probe nur bis 144 °C abgekühlt, läßt sich eine isotherme Kristallisation über vier Stunden feststellen. Die Effekte sind aber bei der hier verwendeten Registrierempfindlichkeit noch relativ klein, so daß noch relativ wenig über die Kristallisationsgeschwindigkeiten ausgesagt werden kann. Immerhin zeigt sich, daß solche Messungen möglich sind, zumal, wenn die Registrierempfindlichkeit noch erhöht wird.

Bei dem Versuch in Abb. 17 wurde die gesamte Kristallisation isotherm geführt.

Zunächst wurde die Abkühlgeschwindigkeit gegenüber den vorhergehenden Messungen verkleinert. Entsprechend reduziert sich beim Abkühlen die Differenztemperatur ($T_2 - T_1$). Dann wurde die Temperatur des Kalorimeters oberhalb des bisherigen Kristallisationsbeginns konstant gehalten. Dabei erreicht die Differenztemperatur zunächst fast den Nullpunkt, doch anschließend zeigt sich eine meßbare Temperaturdrift über mehr als

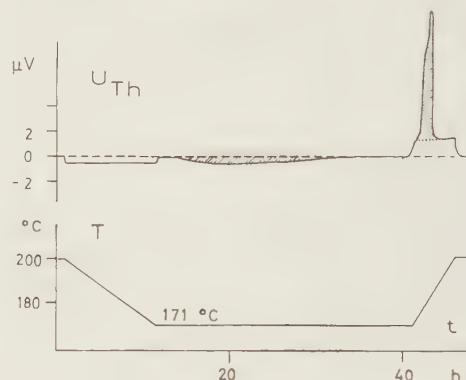


Abb. 17. Messung der isothermen Kristallisation an Polyurethan. Die Temperatur der Probe wird, nach Abkühlung der Schmelze auf 171 °C, konstant gehalten. Die obere Kurve gibt die Thermospannung (U_{Th}) in Abhängigkeit von der Zeit (t) an, die untere Kurve die Temperatur der Probe (T) in Abhängigkeit von der Zeit (t)

12 Stunden. Diese Drift ist einwandfrei einer Kristallisation zuzuschreiben.

Das in der nachfolgenden Aufheizmessung festgestellte Schmelzmaximum bestätigt, daß Kristallisation stattgefunden hat. Außerdem stimmen die durch Integration bestimmte Fläche des isothermen Kristallisationsminimums und die Fläche des nachfolgend gemessenen Schmelzmaximums überein (im Rahmen der Meßgenauigkeit innerhalb von $\pm 8\%$).

Diese Messungen beweisen somit, daß die Möglichkeit gegeben ist, isotherme Kristallisation kalorimetrisch zu untersuchen. Man sollte jedoch zu solchen Untersuchungen die Empfindlichkeit der Temperaturdifferenzmessung erhöhen. Der Einlaufvorgang stört die Messung bei dieser langsamsten Kristallisation nicht, weil nennenswerte Kristallisation erst nach einer gewissen Induktionsperiode einsetzt. Die weiteren Messungen ergaben, daß der durch den Einlaufvorgang bedingte Fehler durch die Wahl des Wasserwertes im Vergleichsröhrchen immer vernachlässigbar klein gehalten werden kann.

Eine Auswertung der in Abb. 17 angegebenen Messung der isothermen Kristallisa-

tion nach dem von *Avrami* (44–47) angegebenen Verfahren erfolgt in Abschnitt 5.31.

5.2 Isotherme Kristallisationen am linearen Polyäthylen

Vor den nächsten Versuchen zur isothermen Kristallisation wurde die Empfindlichkeit der Apparatur gegenüber den bisherigen Messungen auf das Fünffache erhöht. Die folgenden Versuche wurden am linearen Polyäthylen durchgeführt, weil die isotherme Kristallisation dieser Substanz besonders eingehend untersucht worden ist (15, 22). Dabei sollte in erster Linie festgestellt werden, ob man bei dilatometrischen und kalorimetrischen Messungen der isothermen Kristallisation zu den gleichen Ergebnissen kommt. Wie im einzelnen im Abschnitt 5.3 dargelegt wird, wäre es nämlich denkbar, daß beide Methoden unterschiedliche Ergebnisse liefern.

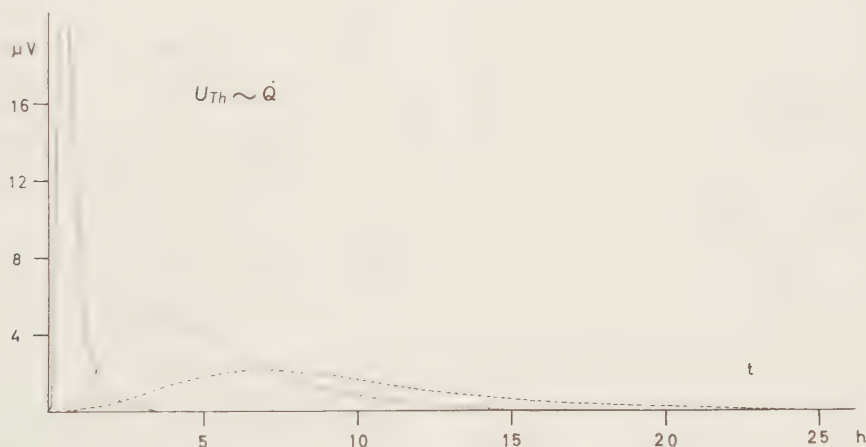


Abb. 18. Messungen der isothermen Kristallisation an linearem Polyäthylen (Marlex 50) bei verschiedenen Temperaturen. 1. Messung (gestrichelte Kurve) bei 127 °C. 2. Messung (punktierte Kurve) bei 126,5 °C. 3. Messung (durchgezeichnete Kurve) bei 125 °C. In der Abbildung sind die Kurven gegenüber den Registrierungen im Verhältnis 1:10 verkleinert

Da der Verlauf der Kristallisation aus der Schmelze davon abhängig ist, wie hoch die Schmelze aufgeheizt wurde (20, 21), wählten wir für die Versuche der Abb. 18 eine konstante Ausgangstemperatur. Die Probe wurde jeweils von 150 °C an etwa mit 1 °C/2 min abgekühlt, bis die gewünschte isotherme Kristallisationstemperatur erreicht war³¹⁾. Die isothermen Kristallisationen erfolgten in den angegebenen Messungen bei 125 °C, 126,5 °C und 127 °C. Es wurden in diesem

Temperaturbereich noch eine Reihe weiterer Kristallisationsmessungen durchgeführt; die angegebenen Beispiele genügen jedoch für die nachfolgende Auswertung.

Wie auch *Mandelkern* (15) und Mitarb., sowie *Chiang* und *Flory* (5) feststellten, nimmt beim Polyäthylen die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation mit abnehmen der Temperatur zunächst rasch zu. Sie vergrößert sich zwischen 127 °C und 125 °C auf mehr als das Zehnfache.

Die Flächen unter den Kristallisationskurven sollten dem Kristallisationsgrad proportional sein. Für die Messungen bei 125 °C und 127 °C stimmen die Flächen und damit die Kristallisationsgrade überein. Die Messung bei 126,5 °C zeigt dagegen einen höheren Kristallisationsgrad. Zwischen den Messungen bei 125 °C und 127 °C und der Messung bei 126,5 °C wurde die Probe mehrfach kristallisiert, geschmolzen und bis Raum-

temperatur abgekühlt. Wir vermuten nach weiteren experimentellen Hinweisen, daß eine solche „Vorbehandlung“ den Kristallisationsgrad erhöhen kann. Nach der isothermen Kristallisation bei 126,5 °C wurde auch die höchste Temperatur des Schmelzmaximums festgestellt (vergleiche hierzu Tab. 1). Es wäre demnach möglich, daß sich durch mehrfaches Aufheizen und Abkühlen die Vorordnung in der Schmelze verbessert (Abschnitt 3.15).

Im Abschnitt 5.3 werden diese Messungen der isothermen Kristallisation nach dem von *Avrami* (44–47) vorgeschlagenen Verfahren ausgewertet.

³¹⁾ Hierdurch unterscheidet sich unsere Versuchsführung von der üblichen Versuchsführung bei dilatometrischen Messungen, bei welcher die Probe auf die isotherme Kristallisationstemperatur abgeschreckt wird

5.3 Behandlung der isothermen Kristallisation nach Avrami

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Kristallisationskinetik Polymerer bisher in erster Linie dilatometrisch und optisch untersucht worden ist. In den dilatometrischen Messungen der isothermen Kristallisation wird die Änderung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Eine Analyse der Volumen-Zeit-Kurven durch Anwendung der Avramischen Theorie (44–47) läßt dann Rückschlüsse auf den Kristallisationsablauf zu.

Die von Avrami für niedermolekulare Substanzen entwickelte Theorie der Kristallisation wurde schon mehrfach auf Polymere angewendet (15, 19, 20, 21, 22, 27). Durch eine Auswertung der Ergebnisse nach dem von Avrami angegebenen Verfahren gewinnt man bekanntlich detailliertere Aussagen über Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen. Darüber hinaus ist man dann in der Lage, Kristallisationen unter verschiedenen Bedingungen bei verschiedenen Substanzen miteinander zu vergleichen.

Um die Avramische Theorie bei Polymeren anwenden zu können, haben Evans (47), Morgan (20) und Mandelkern (48) diese vereinfacht bzw. sinngemäß abgewandelt. Man findet teilweise erstaunlich gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen, teilweise aber auch Abweichungen. In vielen Fällen (15, 21, 22) läßt sich nur der Anfang des Kristallisationsablaufs beschreiben, d. h. der Teil des Gesamtprozesses, in dem Kristalle noch voneinander ungestört wachsen. Im weiteren Verlauf der Kristallisation treten systematische Abweichungen auf, die spezifisch für polymere Strukturen sind.

Kalorimetrische Untersuchungen der isothermen Kristallisation könnten in mehrfacher Hinsicht aufschlußreich sein: Zunächst wäre interessant, welche Genauigkeit sich mit der kalorimetrischen Messung gegenüber der dilatometrischen Messung erreichen läßt. Kalorimetrisch wird die Geschwindigkeit der Enthalpieänderung bestimmt. Auf diese Weise gewinnt man eine Meßgröße, die der differenzierten Volumen-Zeit-Kurve entspricht. Die Integration läßt sich mit hoher Genauigkeit durchführen.

Wie bereits angedeutet, besteht außerdem die Frage, ob sich die dilatometrischen Messungen durch die kalorimetrischen Messungen bestätigen lassen. Es ist durchaus denkbar, daß abweichende Ergebnisse auf-

treten. Verschiedene Autoren nehmen an, daß die Änderungen des spezifischen Volumens und die Änderungen des Kristallisationsgrades nicht mehr einander proportional sind, wenn die Kristallbereiche eine bestimmte Größe überschreiten. Rohleder und Stuart (42) diskutieren z. B. im Zusammenhang mit dieser Frage sogenannte „abgesperrte amorphe“³²⁾ Bereiche. Nach ihren Überlegungen können die Kristallbereiche so aufeinander zuwachsen, daß amorphe³²⁾ Volumina abgesperrt werden. Wenn dann die Kristalle weiter in diese Volumina hineinwachsen, können Hohlräume und Risse entstehen. Der Endwert des spezifischen Volumens fällt hierdurch scheinbar zu hoch aus; man errechnet infolgedessen einen scheinbar zu niedrigen Kristallisationsgrad. Auch Rabesiaka und Kovacs (22) vermuten Hohlraum- und Rißbildung. Innere Spannungen können nach diesen Autoren durch den von uns im Abschnitt 3.12 diskutierten Effekt entstehen, daß gleiche Moleküle in mehrere Kristalle eingebaut werden und sich deshalb die Viskosität der amorphen Bereiche stark erhöht. Hohlraum- und Rißbildung, die bei hochkristallinen Polymeren von verschiedenen Autoren beobachtet wurde (49, 50), würden aber im spezifischen Volumen einen wesentlich größeren Effekt als in der Enthalpie ergeben.

Auch für die Diskussion des Kristallisationsvorgangs auf molekularer Grundlage sollte die Kenntnis der Enthalpie-Zeit-Kurven wertvoll sein. Der Zustand einer Schmelze läßt sich energetisch besser charakterisieren [trans-gauche-Gleichgewicht (54)] als bezüglich der zwischenmolekularen Packung, welche hauptsächlich das Volumen bestimmt. Auch liegt der Kristallisation selbst ein energetischer Aktivierungsprozeß zugrunde (Keimbildungsarbeit).

5.31 Auswertung der kalorimetrischen Messungen der isothermen Kristallisation nach dem von Avrami angegebenen Verfahren

Bei Anwendung der Avrami-Theorie auf Polymere (48) darf nur der tatsächlich kristallisierende Anteil berücksichtigt werden. Nach Avrami gilt für den tatsächlich kristallisierenden Anteil α' :

$$\alpha' = 1 - e^{-k_0 t^n} \quad [1]$$

k_0 und n sind für das Material charakteristische Konstanten, die Rückschlüsse auf die

³²⁾ „amorph“ wird hier kurz als Bezeichnung für die Bereiche mit hochpolymerer Flüssigkeitsstruktur, also die nicht kristallisierten Bereiche, verwendet.

Keimbildungs- und Wachstumstypen erlauben. Die Konstanten lassen sich durch die von *Avrami* und *Evans* vorgeschlagene Auswertung bestimmen. Hierzu logarithmiert man Gleichung [1] zweimal:

$$\log [-\log (1 - \alpha')] = \log k_0 - n \log t - \log 2,3. \quad [2]$$

In einer Auftragung von $\log [-\log (1 - \alpha')]$ gegen $\log t$ erhält man eine Gerade, aus deren Neigung und deren Schnittpunkt mit der Abszisse man die Konstanten bestimmt.

In den kalorimetrischen Messungen wird die Geschwindigkeit der Enthalpieänderung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt:

$$\frac{d\Delta H}{dt} = A \cdot x.$$

A ist eine Konstante, die man aus der Eichung kennt, x soll den Meßwert angeben. So findet man zu jeder Zeit t die Enthalpiedifferenz durch Integration:

$$\Delta H(t) = \int_{t_0}^t \frac{d\Delta H}{dt} dt = A \int_{t_0}^t x dt = A F(t).$$

$F(t)$ gibt die bis zur Zeit t registrierte Fläche an. Der bis zur Zeit t kristallisierte Anteil $\alpha(t)$ ist der Enthalpiedifferenz $\Delta H(t)$ proportional:

$$\alpha(t) = B H(t) = A B F(t).$$

Entsprechend gilt am Schluß der Kristallisation zur Zeit $t = t_e$:

$$\alpha(t_e) = A B F(t_e).$$

$\alpha(t_e)$ gibt den Kristallisationsgrad der Gesamtmasse an. Der reduzierte Kristallisationsgrad α' berücksichtigt nur den tatsächlich kristallisierenden Anteil. Nach Abschluß der Kristallisation erreicht α' also den Wert 1. Dann gilt:

$$\alpha'(t) = \frac{\alpha(t)}{\alpha(t_e)}; \quad \alpha'(t_e) = 1.$$

Daraus folgt weiter:

$$\alpha'(t) = \frac{F(t)}{F(t_e)}.$$

Man kann somit eine Auswertung nach *Avrami* vornehmen, ohne die Absolutwerte der Enthalpie zu kennen. Die gemessene Fläche $F(t_e)$ läßt sich durch die nachfolgende Aufheizmessung überprüfen. Dadurch wird auch der Fehler abschätzbar, der evtl. durch langsamste Kristallisation entstehen kann, welche im Nullpunktsgang des Kalorimeters untergeht. Es zeigt sich, daß diese langsamste Nachkristallisation bei der Anwendung der *Avrami*-Theorie nicht berücksichtigt zu werden braucht (48).

Es wurde nun die Auswertung nach *Avrami* für die Messung der Abb. 17 (Polyurethan) durchgeführt. Zunächst zeigt Abb. 19 eine Auftragung von α' gegen $\log t$. Weiterhin ist in Abb. 20 über der gleichen Zeitachse $\log [-\log (1 - \alpha')]$ dargestellt. Diese, noch

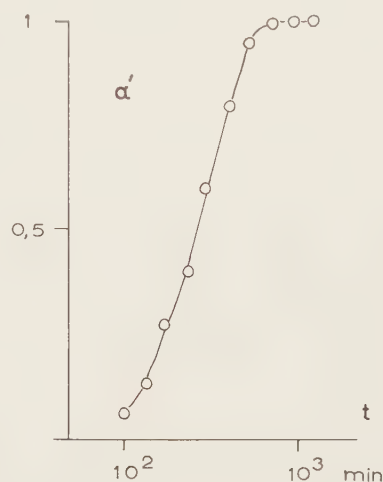


Abb. 19. Auftragung des (auf den kristallisierenden Anteil bezogenen) Kristallisationsgrades (α') in Abhängigkeit von der Zeit (t) zur Messung von Abb. 17 an 4,6-Polyurethan. Zeitachse logarithmisch geteilt

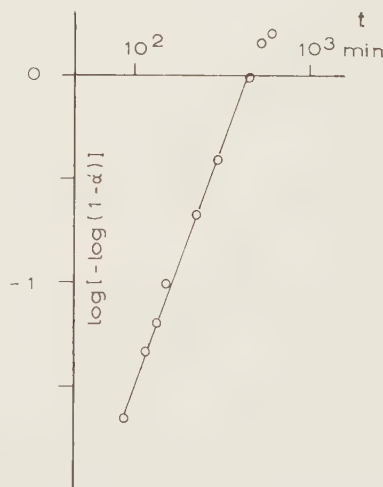


Abb. 20. *Avrami*-Auftragung zu der Messung in Abb. 17 an Polyurethan. α' Kristallisationsgrad (bezogen auf den kristallisierenden Anteil). t Zeit. Zeitachse logarithmisch geteilt

nicht mit der höchsten erreichbaren Empfindlichkeit durchgeführte Messung zeigt Übereinstimmung mit den von *Rohleder* und *Stuart* (42) angegebenen Werten, wenn wir in gleicher Weise wie diese Autoren die Steigung bestimmen. Für die Bestimmung der Konstanten ist die von diesen Autoren gewählte Extrapolation allerdings fraglich,

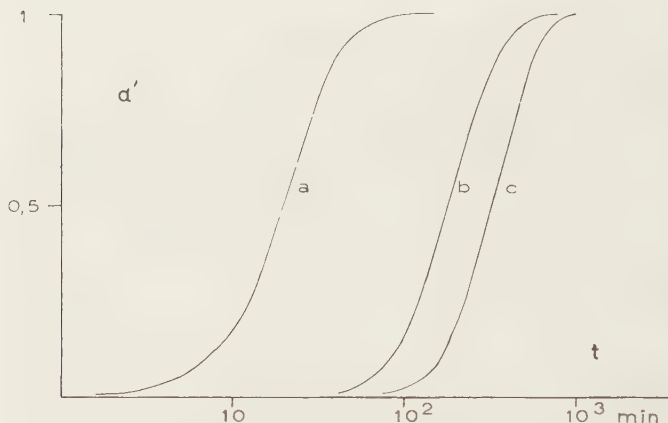


Abb. 21. Auftragungen des (auf den kristallisierenden Anteil bezogenen) Kristallisationsgrades α' in Abhängigkeit von der Zeit (t) zu den Messungen in Abb. 18 an linearem Polyäthylen bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen. Kurve (a) $T_c = 125^\circ\text{C}$, Kurve (b) $T_c = 126,5^\circ\text{C}$, Kurve (c) $T_c = 127^\circ\text{C}$. Zeitachse logarithmisch geteilt

weil sie den Kristallisationsbeginn zu wenig berücksichtigt. Wir finden ebenso wie *Stuart* und Mitarb. $n = 2,3$. Weiter folgt aus unserer Messung $\log k_0 = -5,8$. *Rohleder* und *Stuart* geben für gleiche Kristallisationstemperatur $\log k_0 = -4,8$ an. Die Konstante k_0 hängt in starkem Maße von den Herstellungsbedingungen und Vorbehandlungsbedingungen der Schmelze ab (20, 21), läßt sich also nicht unmittelbar vergleichen. Am Schluß unserer Messung treten die gleichen Abweichungen auf, die auch von *Rohleder* und *Stuart* gefunden wurden. Die Genauigkeit, die von den genannten Autoren angegeben wird, ist mit dieser ersten Messung bereits annähernd erreicht.

Wir hatten weiterhin Messungen der isothermen Kristallisation an linearem Polyäthylen (Marlex 50) durchgeführt. Die Registrierkurven zu diesen Messungen, die gegenüber dem zuvor diskutierten Versuch mit zehnfach höherer Empfindlichkeit aufgenommen wurden, lassen sich mit hoher Genauigkeit auswerten. Die Ergebnisse können mit einer großen Zahl bekannter Volummessungen verglichen werden. Unter anderen haben *Mandelkern*, *Quinn* und *Flory* (15) sowie *Rabesiaka* und *Kovacs* (22) dieses Material dilatometrisch untersucht.

Abb. 21 zeigt für die drei verschiedenen Kristallisationstemperaturen die Auftragung α' gegen $\log t$. Die Kurven lassen sich durch Verschiebung längs der Abszissenachse nur annähernd zur Deckung bringen. In Anbetracht unserer Meßgenauigkeit ist sicher gestellt, daß die Abweichungen reell sind. *Mandelkern* (15, 48) nimmt aus theoretischen

Erwägungen an, daß bei Homopolymeren die in Abb. 21 aufgetragenen Kurven in der oben angegebenen Weise superponierbar sind. Die hier ausgeführten Messungen zeigen, daß diese Annahme nur näherungsweise gilt. Die von *Mandelkern*, *Quinn* und *Flory* (15) auch dilatometrisch gemessenen Abweichungen sind demnach reell. Die Superposition der Kurven ist auf Abb. 22 dargestellt. Die Kurven wurden für $T_c = 126,5^\circ\text{C}$ beim Wert $\alpha' = 0,5$ zur Deckung gebracht.

Zu den Messungen an linearem Polyäthylen zeigt Abb. 23 die Auftragung nach *Avrami*. Man findet nur zu Beginn der Kristallisation einen linearen Verlauf. Ein Abbiegen setzt um so eher ein, je niedriger die Kristallisationstemperatur ist. Zur Bestimmung von n und k_0 darf nur der

gerade Teil der Kurven berücksichtigt werden (48). Dabei tritt bei der Bestimmung der Steigung in n ein Fehler von 3 bis 5% auf, der nicht von der Meßgenauigkeit abhängt. In Tab. 2 sind die Zeitexponenten n und die zu-

Tabelle 2

Substanz	Kristallisationstemperatur T_c	$\log t_0$ (*)	n	$\log k_0$
Polyurethan	171 °C	(2,68)	(2,3)	(-5,81)
Polyäthylen	125 °C	1,28	2,9	-3,39
(Marlex 50)	126,5 °C	2,33	3,2	-6,78
	127 °C	2,6	3,25	-8,99

*) t_0 ist der Abszissenabschnitt der asymptotischen Tangente (Abb. 23).

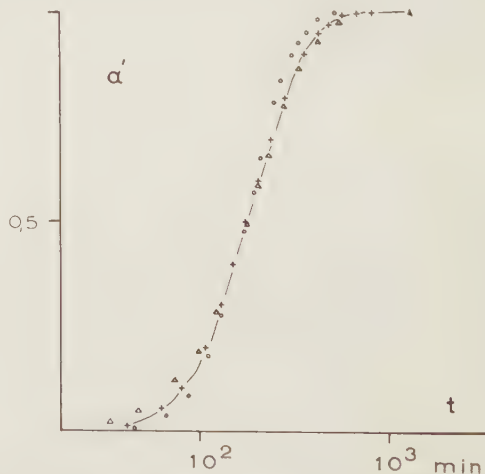


Abb. 22. Superponierte Darstellung der Kurven aus Abb. 21, superponiert für $\alpha' = 0,5$ und $T_c = 126,5^\circ\text{C}$. α' Kristallisationsgrad (bezogen auf den kristallisierenden Anteil). t Zeit. Zeitachse logarithmisch geteilt

gehörigen k_0 -Werte angegeben. Man findet Zeitexponenten in der Nähe von $n = 3$. Es sei noch darauf hingewiesen, in welchem hohen Maße k_0 temperaturabhängig ist (s. Tab. 2).

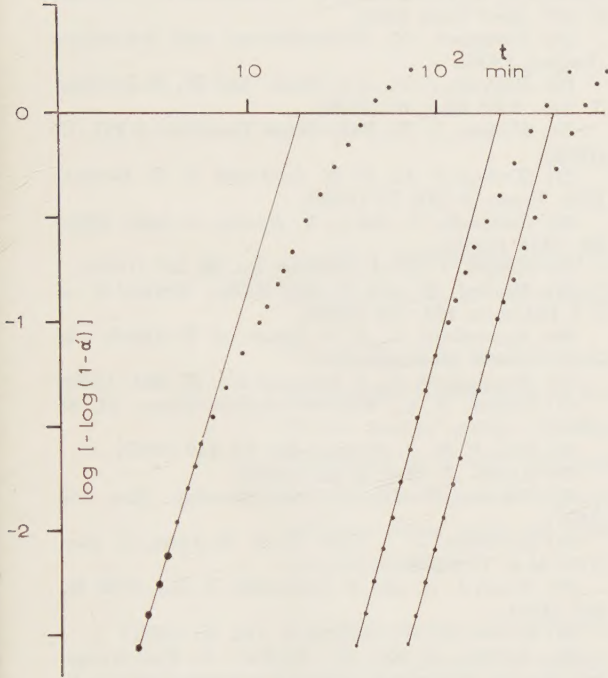


Abb. 23. Avrami-Auftragungen zu den Messungen in Abb. 18. α' Kristallisationsgrad (bezogen auf den kristallisierenden Anteil). t Zeit. Zeitachse logarithmisch geteilt

5.32 Diskussion der Messungen der isothermen Kristallisation an Hand der Auswertung nach Avrami

Mandelkern, Quinn und Flory fanden für lineares Polyäthylen Zeitexponenten zwischen $n = 3$ und $n = 4$. Nach diesen Autoren entspricht, bei sphärischem Wachsen, $n = 3$ heterogener und $n = 4$ homogener Keimbildung. Wir fanden Zeitexponenten von etwa $n = 3$, es tritt also unter unseren Versuchsbedingungen überwiegend heterogene Keimbildung auf. Dieses Ergebnis der isothermen Messung der Kristallisation ist in Übereinstimmung mit dem, was wir beim Abkühlen der Schmelze ehemaliger Lösungskristalle feststellten (Abb. 9, Abschnitt 3.22): Wenn also lineares Polyäthylen bis 150°C aufgeheizt wird, bleiben in einer solchen Schmelze noch über viele Stunden Inhomogenitäten erhalten, die beim Abkühlen als Kristallisationszentren wirken. Die gleiche Beobachtung haben Rabesiaka und Kovacs (22) bei ihren Messungen der isothermen Kristallisation an mechanisch vorbehandeltem linearem Polyäthylen gemacht. Diese

Autoren heizten ihre Proben sogar bis 170°C auf.

Die kalorimetrischen und dilatometrischen Messungen der isothermen Kristallisation zeigen in den Avrami-Auftragungen die gleichen systematischen Abweichungen vom linearen Verlauf. Dies bestätigt die allgemeine Auffassung, daß solche Abweichungen nicht allein sekundär durch Hohlraum- und Ribbildung entstehen, sondern daß sie spezifisch für das Kristallwachstum Polymerer sind. Das zeigt sich auch darin, daß diese Abweichungen bereits bei sehr niedrigem Kristallisationsgrad ($\alpha' = 0,1$) beginnen, wenn sich die Kristalle noch kaum berühren können.

Die Avrami-Auftragungen zeigen aber nicht nur, daß die systematischen Abweichungen vom linearen Verlauf bei relativ kleinem Kristallisationsgrad beginnen, sondern auch, daß die Abweichungen bei um so kleinerem Kristallisationsgrad einsetzen, je tiefer die Kristallisationstemperatur ist. Wir hatten bereits erörtert, daß sich mit abnehmender Kristallisationstemperatur die Keimzahl erhöht und daß damit die Wahrscheinlichkeit wächst, daß ein betrachtetes Molekül in verschiedene Kristalle eingebaut wird. Eine solche „Vernetzung“ kann auch schon bei relativ geringem Kristallisationsgrad die Viskosität der noch nicht kristallisierten Bereiche erhöhen, also auch dann, wenn die wachsenden Kristalle so klein sind, daß sie sich kaum schon berühren können.

Diese bei der Kristallisation von Kettenmolekülen auftretende Viskositätssteigerung der noch nicht kristallisierten Bereiche wird von vielen Autoren diskutiert (22, 51). Dadurch sollten die ersten sich bildenden Kristalle, also die Keime und eventuell auch die Inhomogenitäten der Schmelze das Kristallwachstum entscheidend beeinflussen. Das stimmt mit unseren sonstigen Beobachtungen überein: z. B. daß bei linearer Abkühlung und Aufheizung die Temperatur des Kristallisationsbeginns – und damit die primär gebildete Keimzahl – die Temperaturlage und „Form“ der Schmelzkurven wesentlich mitbestimmt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines dynamischen Differenzkalorimeters wurden an mehreren Polymeren bei verschiedenen Temperaturbehandlungen Kristallisations- und Schmelzvorgänge untersucht:

In vergleichenden Messungen mit jeweils konstanter und gleicher Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit traten bei verschiedenen Polymeren unterschiedliche Kristallisations- und Schmelzkurven auf. Dabei zeigte sich in allen Fällen eine Temperaturverschiebung von 10 bis 15°C zwischen Kristallisationsbereich der Ab-

kühlmessung und Schmelzbereich der anschließend durchgeführten Aufheizmessung.

Am Beispiel des Polyurethans wurde gezeigt, daß bei linearer Abkühlung von verschiedenen Temperaturen der Schmelze die Temperatur des Kristallisationsbeginns und die Form des Kristallisationsminimums – d. h. der c_p -Verlauf im Kristallisationsbereich – unterschiedlich ist.

Bei linearem Polyäthylen konnte festgestellt werden, daß geschmolzene Lösungskristalle einen anderen c_p -Verlauf im Kristallisationsbereich aufweisen als Kristalle, die vor dem Aufschmelzen ebenfalls aus der Schmelze gebildet wurden.

Nach allen Kristallisationen wurde der c_p -Verlauf im Schmelzbereich bestimmt. Diese Messungen ergaben, daß die Temperaturbehandlung vor und während der Kristallisation die danach gemessene Schmelzkurve in bestimmter Weise beeinflusst. Am Polyurethan wurde zum Beispiel gezeigt, daß sich der Schmelzbereich verbreitert, wenn die Kristallisationstemperatur erniedrigt wird.

Wenn die Temperatur einer polymeren Probe im Schmelz- oder Kristallisationsbereich verschiedene Zeiten konstant gehalten wurde, traten in den danach gemessenen Schmelzkurven Unregelmäßigkeiten auf. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Unregelmäßigkeiten durch eine Umkristallisation entstehen. Bei Umkristallisation verkleinert sich die spezifische Wärme an der Temperatur der Temperung und vergrößert sich kurz oberhalb derselben; es kann dabei an der Temperungstemperatur ein Minimum und kurz oberhalb ein Maximum entstehen.

Am Polyvinylchlorid wurde festgestellt, daß bei einer Temperung oberhalb der Glasumwandlung ähnliche Umlagerungen eintreten. Dieser Befund gibt einen Hinweis dafür, daß im Polyvinylchlorid kristallin geordnete Bereiche vorhanden sein können.

Weiterhin wurden (unseres Wissens erstmalig) kalorimetrische Messungen der isothermen Kristallisation durchgeführt. Die am Polyurethan und am linearen Polyäthylen vorgenommenen isothermen Kristallisationen wurden nach dem von *Avrami* vorgeschlagenen Verfahren ausgewertet. Dadurch ließen sich Rückschlüsse auf Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse ziehen. Die dilatometrischen Messungen, die *Mandelkern*, *Quinn* und *Flory* am gleichen linearen Polyäthylen durchführten, konnten in den kalorimetrischen Versuchen weitgehend bestätigt werden.

Schrifttum

- 1) *Nernst*, W., Ann. Phys. **36**, 395 (1911).
- 2) *Dole*, M., Rev. Sci. Instr. **22**, 812 (1951).
- 3) *Hoffman*, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1656 (1952).
- 4) *Ke*, B., J. Polymer Sci. **42**, 15 (1960).
- 5) *Müller*, F. H. und *H. Martin*, Kolloid-Z. **172**, 97 (1960).
- 6) *Chiang*, R. und *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2857 (1961).
- 7) *Adam*, G. und *F. H. Müller*, demnächst.
- 8) *Ziegler*, K., *E. Holzkamp*, *H. Breil* und *H. Martin*, Ang. Chem. **67**, 541 (1955).
- 9) *Dole*, M. und *J. A. Worthington*, J. Chem. Phys. **20**, 781 (1952).
- 10) *Dole*, M. und *B. Wunderlich*, J. Polymer Sci. **24**, 201 (1957).
- 11) *Hellwege*, K. H., *W. Knappe* und *W. Wetzel*, Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **180**, 126 (1962).
- 12) *Ke*, B., J. Polymer Sci. **61**, 45 (1962).
- 13) *Müller*, F. H. und *H. Martin*, Kolloid-Z. **171**, 119 (1960).

- 14) *Flory*, P. J., J. Chem. Phys. **17**, 119 (1960).
- 15) *Mandelkern*, L., *F. A. Quinn* und *P. J. Flory*, J. appl. Phys. **25**, 830 (1954).
- 16) *Mandelkern*, L., J. appl. Phys. **26**, 443 (1955).
- 17) *Mandelkern*, L. in Growth and Perfection of Crystals, *R. H. Doremus*, *B. W. Roberts* und *D. Turnbull*, S. 467 (New York 1958).
- 18) *Tammann*, G., Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903).
- 19) *Hoffman*, J. D., *J. J. Weeks* und *W. M. Murphy*, J. Res. NBS **63A**, 67 (1959).
- 20) *Morgan*, L. B., Phil. Trans. (London) A **247**, 13 (1954).
- 21) *Hartley*, F. D., *F. W. Lord* und *L. B. Morgan*, Phil. Trans. A **247**, 23 (1954).
- 22) *Rabesiaka*, J. und *A. J. Kovacs*, J. Appl. Phys. **32**, 2314 (1961).
- 23) *Kargin*, V. A., J. Polymer Sci. **30**, 247 (1958).
- 24) *Martin*, H. und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **187**, 107 (1963).
- 25) *Mandelkern*, L., *A. S. Posner*, *A. F. Diorio* und *D. E. Roberts* (demnächst).
- 26) *Mandelkern*, L., J. Polymer Sci. **47**, 494 (1960).
- 27) *Falkai*, B. v., Makromolekulare Chem. **41**, 86 (1960).
- 28) *Till*, P. H., J. Polymer Sci. **17**, 447 (1957).
- 29) *Keller*, A., Mag. **2**, 117 (1957).
- 30) *Fischer*, E. W., Z. Naturforsch. **12a**, 753 (1957).
- 31) *Lauritzen*, J. I. und *J. D. Hoffman*, J. Res. NBS **64A**, 73 (1959).
- 32) *Wood*, L. A. und *N. Bekkedahl*, J. Res. NBS **36**, 485 (1941).
- 33) *Kilian*, H. G., Kolloid-Z. **176**, 49 (1961).
- 34) *Jenckel*, E. und *H. Dörfurt*, in Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums in Nordrhein-Westfalen Nr. 485.
- 35) *Rohleder*, J., Makromol. Chem. **41**, 124 (1960).
- 36) *Zachmann*, H. G. und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 148 (1960).
- 37) *Ryuchi Nakane*, J. Polymer Sci. **31**, 244 (1959).
- 38) *Flory*, P. J., Principles of Physical Chemistry, S. 541 (New York 1953).
- 39) *Reding*, F. P., *E. R. Walter* und *F. J. Welch*, J. Polymer Sci. **56**, 255 (1961).
- 40) *Kovacs*, A., Comptes rendus **243**, 50 (1956).
- 41) *Kilian*, H. G., *H. Halboth* und *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **172**, 166 (1960).
- 42) *Rohleder*, J. und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 111 (1960).
- 43) *Zachmann*, H. G. und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 131 (1960).
- 44) *Avrami*, M., J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
- 45) *Avrami*, M., J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
- 46) *Avrami*, M., J. Chem. Phys. **8**, 177 (1941).
- 47) *Evans*, U. R., Trans. Far. Soc. **41**, 365 (1955).
- 48) *Mandelkern*, L., Chem. Rev. **56**, 509 (1956).
- 49) *Padden*, F. J. Jr. und *H. D. Keith*, J. appl. Phys. **30**, 1497 (1959).
- 50) *Shiro Matsuoka*, Bull. Amer. Phys. Soc. **116**, 171 (1961).
- 51) *Kilian*, H. G. (demnächst).
- 52) *Volmer*, M. und *A. Weber*, J. Phys. Chem. **119**, 277 (1926).
- 53) *Flory*, P. J., Trans. Far. Soc. **51**, 848 (1955).
- 54) *Mizushima*, S., Structure of Molecules and Internal Rotation, S. 98 (New York 1954).

Anschrift der Verfasser:

Dr. H. Martin und Prof. Dr. F. H. Müller, Institut für Polymere der Universität Marburg/L., 3550 Marburg/L., Marbacher Weg 15

Lebenslauf

Am 13. 2. 1927 wurde ich in Ihringshausen bei Kassel geboren. Mein Vater ist der selbständige Kaufmann Walter Martin.

Vom 6. bis zum 10. Lebensjahr besuchte ich die Volksschule, danach die Oberschule in Kassel. Durch Arbeits- und Wehrdienst wurde meine Schulausbildung unterbrochen. Nach Rückkehr aus der Gefangenschaft bestand ich 1946 im Anschluß an einen Lehrgang für Kriegsteilnehmer die Reifeprüfung. Eine Lehre als Elektriker schloß ich 1948 mit dem Gesellenbrief ab.

Im Sommersemester 1952 begann ich das Studium der Physik an der Philipps-Universität in Marburg. In den Jahren 1958/59 führte ich im damaligen Labor für Hochpolymere, dem jetzigen Institut für Polymere der Universität Marburg, unter Anleitung von Professor Dr. *F. H. Müller* eine Diplomarbeit über das Thema „Aufbau eines Kalorimeters zur Messung spezifischer Wärmen an kleinen Substanzmengen“ durch. Die Diplomhauptprüfung für Physiker bestand ich 1960. Von 1961 bis 1963 arbeitete ich ebenfalls unter Anleitung von Herrn Professor Dr. *F. H. Müller* an der vorliegenden Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren bzw. Dozenten: *C. H. Claussen, Flüge, Hückel, Huster, Kirsch, Kraft, Kuhn, Mahr, Marschall, Meerwein, F. H. Müller, Rothstein und Walcher.*

